

SERIE A. N° 1430

N° D'ORDRE :

2294

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Yvette CAUCHOIS

1^{re} THÈSE. — EXTENSION DE LA SPECTROGRAPHIE DES RAYONS X.
SPECTROGRAPHIE A FOCALISATION PAR CRISTAL
COURBÉ ; SPECTRES D'ÉMISSION X DES GAZ.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *19* Juillet 1933 devant la Commission d'examen

MM. JEAN PERRIN *Président.*

C. MAUGUIN.....
A. DEBIERNE..... } *Examineurs*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1933

SÉRIE A, N° 1430

N° D'ORDRE :

2294

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Yvette CAUCHOIS

1^{re} THÈSE. — EXTENSION DE LA SPECTROGRAPHIE DES RAYONS X.
SPECTROGRAPHIE A FOCALISATION PAR CRISTAL
COURBÉ ; SPECTRES D'ÉMISSION X DES GAZ.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Juillet 1933 devant la Commission d'examen

MM. JEAN PERRIN *Président.*

C. MAUGUIN..... }
A. DEBIERNE } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1933

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyen honoraire,... M. MOLLIARD.

Profess. honoraires.. { H. LE CHATELIER. EMILE PICARD.
H. LEBESGUE. RÉMY PERRIER
A. FERNBACH. LÉON BRILLOUIN.
A. LEDUC. A. DEREIMS.

E. GOURSAT..... Analyse supérieure et algèbre supér.
P. JANET..... Electrotechnique générale.
F. WALLERANT... Minéralogie.
P. PAINLEVÉ..... Mécanique anal. et mécanique céleste
M. CAULLERY..... Zoologie (Evolution des êtres organisés)
ÉMILE BOREL..... Calcul des probabilités et phys. mathém.
H. ABRAHAM..... Physique.
M. MOLLIARD..... Physiologie végétale.
E. CARTAN..... Géométrie supérieure.
GABRIEL BERTRAND Chimie biologique.
JEAN PERRIN..... Chimie physique.
L. LAPICQUE..... Physiologie générale.
M^{me} P. CURIE..... Physique générale et radioactivité.
G. URBAIN..... Chimie générale.
L. MARCIUS..... Aviation.
E. VESSIOT..... Théorie des fonct. et théorie des transf.
A. GOTTON..... Physique générale.
J. DRACH..... Application de l'analyse à la géométrie.
CHARLES FABRY... Physique.
R. LESPIEAU..... Théories chimiques.
P. PORTIER..... Physiologie comparée.
CHARLES PÉREZ... Zoologie.
E. BLAISE..... Chimie organique.
P.-A. DANGEARD.. Botanique.
LÉON BERTRAND.. Géolog. structurale et géolog. appliquée.
E. RABAUD..... Biologie expérimentale.
G. JULIA..... Calcul différentiel et calcul intégral.
PAUL MONTEL..... Mécanique rationnelle.
V. AUGER..... Chimie appliquée.
P. WINTREBERT.. Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSCO..... Biologie maritime.
EUGÈNE BLOCH... Physique théorique et phys. céleste.
L. LUTAUD..... Géogr. physique et géol. dynamique.
HENRI VILLAT... Mécanique des fluides et applications.
CH. JACOB..... Géologie.
P. PASCAL..... Chimie minérale.
E. ESCLANGON... Astronomie.
H. BENARD..... Mécanique expérimentale des fluides.
C. MAUGUIN..... Minéralogie.
L. BLARINGHEM.. Botanique.
A. GUILLIERMOND. Botanique (P. C. N.).
A. DENJOY..... Mathématiques générales.
A. DUFOUR..... Physique (P. C. N.).
H. BEGHIN..... Mécanique physique et expérimentale.
De BROGLIE..... Théories physiques.
G. RIBAUD..... Hautes températures.

Professeurs.....



E. PÉCHARD.....	Chimie (Ens. P. C. N.)	FOCH.....	Méc. exp. des fluides.
A. GUILLET.....	Physique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. N.).
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	VILLEY.....	Méc. phys. et expér.
A. MICHEL-LEVY	Pétrographie.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
H. MOUTON.....	Chimie physique.	FREUNDLER.....	Chimie (P. C. N.).
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	PRENANT.....	Zoologie.
M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.	P. JOB.....	Chimie générale.
ROBERT-LEVY...	Zoologie.	CHRETIEN.....	Optique appliquée.
A. DEBIERNE...	Radioactivité.	G. BOHN.....	Zoologie (P. C. N.).
E. DARMOIS.....	Physique.	R. COMBES.....	Sc. Natur. (P. C. N.).
G. BRUHAT.....	Physique.	GARNIER.....	Mécan. Rationnelle.
F. PICARD.....	Zool. (Ev. êtres org.)	PERES.....	Mécan. des fluides.
L. JOLEAUD.....	Paléontologie.	LAUGHER.....	Physiologie générale.
M. FRECHET.....	Calcul des probab. et phys. math.	TOUSSAINT.....	Techn. aéronautique.
M ^{me} RAMART-LUCAS	Chimie organ.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. N.).
		M. CURIE.....	Physique (P. C. N.).

Secrétaire..... A. PACAUD
Secrétaire honoraire... D. TOMBECK

A MON MAÎTRE

Monsieur le Professeur JEAN PERRIN

Prix Nobel, Membre de l'Institut
Directeur du Laboratoire de Chimie physique de Paris

Hommage de ma profonde reconnaissance.

A SON FILS

FRANCIS PERRIN

Maître de Conférences

Bien cordialement.

A MA TRÈS COMPRÉHENSIVE AMIE

MA MÈRE

Affectueux hommage.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MON CAMARADE DE LABORATOIRE

HORIA HULUBEI

en souvenir de notre parfaite collaboration.

Amical hommage.

EXTENSION DE LA SPECTROGRAPHIE DES RAYONS X

SPECTROGRAPHE A FOCALISATION PAR CRISTAL COURBÉ SPECTRES D'ÉMISSION X DES GAZ

Par Y. CAUCHOIS.

INTRODUCTION

Ce mémoire rapporte les principaux résultats obtenus au cours d'une suite de recherches, dont l'idée directrice générale a été de provoquer et d'analyser l'émission X caractéristique des gaz. En vue de ce but, a été réalisé un tube à électrons d'un modèle classique, mais d'une puissance particulièrement élevée, qui produit un faisceau d'électrons libres rapides sortant dans l'air ; ces électrons servent à l'excitation du gaz contenu dans un récipient indépendant. Un spectrographe lumineux était nécessaire pour obtenir les spectres de ces émissions ; une nouvelle méthode spectrographique à focalisation a été mise au point et a pu être appliquée avec succès à l'obtention des spectres X caractéristiques de substances volatiles et de gaz.

Les appareils réalisés en vue de ces recherches pourront être employés à d'autres travaux du même genre, ou dans des domaines très différents.

La spectrographie X par transmission à travers un réseau cristallin courbé, s'est déjà montrée d'une application beau-

coup plus générale. H. Hulubei l'a très élégamment appliquée, avec un beau succès, à la recherche et à l'étude de la diffusion multiple avec changement de longueur d'onde, dont il a mis en évidence, pour la première fois, la manifestation spectrale ⁽¹⁾.

Carlsson, d'une part ⁽²⁾, H. Hulubei et l'auteur, d'autre part ⁽³⁾, l'ont appliquée à l'obtention et à la mesure de raies d'émission très faibles (raies interdites ou « hors-diagramme »).

Toutes ces recherches ont été poursuivies, au cours des dernières années au laboratoire de Chimie physique de Paris. Je suis heureuse de trouver ici l'occasion d'exprimer à M. le professeur Jean Perrin ma profonde reconnaissance pour l'accueil qu'il a bien voulu me réserver dans son laboratoire, et pour la confiance avec laquelle il a mis à ma disposition le matériel nécessaire à ces recherches, dont le succès n'était pas assuré. Son fils, M. Francis Perrin, maître de conférences, a suivi de près la progression de ces travaux et m'en a facilité la réalisation pratique ; il a en outre pris soin de revoir mon manuscrit ; qu'il veuille bien trouver ici l'expression de mes remerciements sincères. Je dois à M. Horia Hulubei, chef des travaux à l'Université de Jassy, l'idée même de ces recherches et une très large contribution à l'ensemble du travail qui devait permettre leur aboutissement, ainsi qu'à la rédaction de ce mémoire ; je me fais un plaisir de lui exprimer mon amicale gratitude.

(1) H. HULUBEI, *C. R.*, t. 195, p. 1249, 1932, et *Thèse de Doctorat* (Paris, 1933).

(2) CARLSSON, *Zeits. f. Phys.*, 80, p. 604, 1933.

(3) H. HULUBEI et Y. CAUCHOIS, *C. R.*, t. 196, p. 1294, 1933.

PREMIÈRE PARTIE

Spectrographe à focalisation par cristal courbé.

La spectrographie des rayons X, née en 1912 de l'expérience de Friedrich et Kipping basée sur les considérations théoriques de Laue, ainsi que des beaux travaux de W. H. et W. L. Bragg, a depuis lors pris une très large place dans la physique expérimentale, et grandement contribué à l'établissement de nos connaissances sur la structure de l'atome et les mécanismes atomiques.

Jusqu'à ces dernières années, un très petit nombre de schémas de principe ont présidé à la réalisation pratique des spectromètres et spectrographes à rayons X, dont la qualité ne s'améliorait qu'avec la finesse des constructions et des réglages mécaniques (1). Les plus grands efforts dans ce sens ont sans doute été faits au laboratoire de M. Siegbahn, où l'on a entrepris également une systématisation des spectres X à travers le tableau périodique des éléments. Si bien que nous disposons aujourd'hui d'un grand nombre de données précises, qui peuvent servir de bases pour des mesures relatives complémentaires, par exemple.

Des recherches récentes sont faites en vue de rattacher le domaine des rayons X à l'ultraviolet extrême, recherches qui permettront également de déterminer en vraie valeur les longueurs d'onde X actuellement données avec une précision souvent élevée (jusqu'à 10^{-6} Å), mais en fonction d'une constante cristalline posée *à priori* comme base. Nous laisserons ici de côté l'étude des méthodes expérimentales correspon-

dantes, qui relèvent de l'optique ordinaire (emploi de prismes, miroirs et réseaux optiques).

Nous supposerons également connu le principe de la diffusion cohérente des rayons X par les cristaux, ainsi que les méthodes classiques de la spectroscopie X, et nous nous bornerons, comme introduction à la méthode de focalisation que nous voulons décrire ci-dessous, à faire une révision rapide des principes nouveaux, qui visent à l'obtention d'appareils plus *lumineux*.

La luminosité est une caractéristique importante pour un spectrographe; elle est essentielle dans un grand nombre de recherches (raies faibles d'émission, spectres de diffusion, structures d'absorption, etc.). La sensibilité des appareils de mesure à ionisation ne peut être augmentée indéfiniment. Des poses prolongées sur plaque photographique deviennent fastidieuses, coûteuses et, on le sait, l'augmentation des temps de pose ne remédie plus, passé certaines limites, au manque de luminosité de l'appareil; toutes les précautions prises ne peuvent éviter que les voiles dus aux rayonnements diffusés parasites ne deviennent gênants, et même empêchent toute surimpression faible; un noircissement pressenti au bout d'une heure ne deviendra mesurable qu'au bout de plusieurs heures, une raie devinée après quelques dizaines d'heures de pose ne sera peut-être pas mesurable après une pose de cent ou deux cents heures.

D'où la nécessité d'améliorer l'appareil lui même.

Les spectrographes classiques comportent tous une fente, placée soit avant soit après le cristal, ou un couteau accolé au cristal, qui limitent la largeur du faisceau incident et conditionnent à la fois le pouvoir séparateur et la luminosité de l'appareil. D'ailleurs, élargir la fente c'est également élargir les raies spectrales; à partir d'une certaine largeur, on n'augmente plus la densité du noircissement. En outre, il se produit alors un empiétement des différents faisceaux réfléchis monochromatiques et le pouvoir séparateur devient mauvais.

Remarquons bien que la méthode de Bragg, dite *méthode de focalisation*, n'apporte pas une concentration vraie du rayonnement en chaque point du cercle de focalisation : En effet, soient une fente linéaire et un cristal plan mobile autour d'un axe passant par sa surface et parallèle à la fente. Considérons, dans un plan normal à la fente, un faisceau monochromatique divergent, issu de cette fente et tombant sur le cristal ; pour une position donnée du cristal, seul sera réfléchi (dans un ordre donné), parmi tous les rayons du faisceau, celui dont l'incidence satisfait à la relation de Bragg $n\lambda = 2d \sin \varphi$. Les considérations géométriques simples faites par Bragg montrent que, pendant la rotation du cristal autour de son axe, le rayon qui peut être réfléchi change, et balaie tout le faisceau incident, le rayon réfléchi correspondant passant par un point fixe du « cercle de focalisation ». Mais, à chaque instant, *un seul rayon incident est réfléchi*, et il n'y a pas accumulation vraie de rayonnement en ce point.

En pratique, la fente ayant une certaine largeur, un petit pinceau de rayons parallèles est réfléchi pour chaque position du cristal. Il en résulte, pour la raie correspondant à une longueur d'onde déterminée, une largeur égale à celle de la fente. De plus, la pénétration du rayonnement dans le cristal entraîne un étallement des raies.

Cependant il est toujours avantageux et souvent indispensable de disposer à la fois d'une grande luminosité et d'un bon pouvoir séparateur.

Quelques montages tendent à ces deux résultats. Pour augmenter la luminosité des appareils, sans nuire théoriquement au pouvoir séparateur, on a eu recours à certains procédés :

1° On a multiplié le nombre de faisceaux parallèles étroits susceptibles d'être réfléchis dans une direction donnée : c'est le montage de Sol'ler (2) à canaliseurs parallèles multiples et un cristal plan (multipelerspalt).

Les canaliseurs de Soller ont aidé, et aideront encore, à l'obtention de faisceaux X monochromatiques parallèles larges, dont le passage dans une chambre d'ionisation de grande ouverture produit une forte ionisation. Il semble néanmoins difficile d'admettre que, avec la qualité des réalisations pratiques, la divergence angulaire des faisceaux soit aussi faible, et par suite le monochromatisme aussi poussé, qu'avec un canaliseur unique.

2° On a multiplié le nombre des spectrographes élémentaires, en faisant que tous les faisceaux réfléchis concourent à la formation d'une même raie spectrale étroite : c'est le montage de Kirkpatrick et Du Mond (3) (4) (*multicrystal spectrograph*). Chacun des petits spectrographes élémentaires est constitué par un éclat cristallin de spath avec couteau accolé contre sa surface (type *Schneidenspektograph* de Seemann); cinquante de ces éléments sont disposés régulièrement sur un arc de cercle; tous les faisceaux réfléchis individuels, correspondant à un angle de Bragg donné, convergent vers un point de ce même cercle. L'ensemble est un chef-d'œuvre de patience quant à la constitution mécanique et aux réglages, qui doivent être parfaits si l'on veut que l'appareil soit utilisable. Il semble par là difficile d'en généraliser l'emploi. Le pouvoir séparateur est limité par la finesse des réalisations. Théoriquement, la luminosité par rapport à un seul élément se trouve multipliée par le nombre des cristaux; mais il semble qu'en pratique le nombre des éléments utiles soit limité par la largeur effective du faisceau X à étudier, c'est-à-dire par les dimensions de la source. Ce montage a été employé par les auteurs pour l'étude de la raie de diffusion Compton primaire.

3° Un autre type d'appareils dispersifs et relativement puissants est fourni par les spectrographes à deux cristaux. On sait que l'emploi d'un cristal additionnel parallèle au premier a été utilisé pour la détermination des pouvoirs réflecteurs des cristaux. Mais le calage du deuxième cristal

dans la position dite « antiparallèle » est beaucoup plus avantageux pour les mesures de spectroscopie proprement dites. On sait que le pouvoir séparateur n'est plus conditionné par la largeur de la fente ; par contre sa hauteur l'influe fortement. Il est cependant possible avec ces appareils de travailler avec des fentes dont largeurs et hauteurs sont de l'ordre du millimètre. Quoique la deuxième réflexion entraîne un affaiblissement correspondant du faisceau, la largeur de ce dernier le surcompense et, pour une même énergie recueillie dans la chambre d'ionisation, qui seule peut ici servir aux mesures, ces appareils atteignent un pouvoir de résolution de l'ordre de dix fois celui d'un spectromètre à un seul cristal.

4° D'une conception toute différente, mais beaucoup plus originale et intéressante, sont les tentatives faites en vue d'obtenir des images à l'aide de réflexions sur des surfaces cristallines courbées (1). L'idée fut, à ma connaissance, discutée pour la première fois par Gouy (6). Il montra géométriquement qu'une feuille cristalline enroulée suivant une portion de cylindre circulaire devait donner, d'une source ponctuelle et monochromatique de rayons X placée sur son axe, une image réelle, également ponctuelle, et située sur ce même axe. D'une source quelconque linéaire, normale au plan principal (contenant l'axe et la génératrice médiane) le cristal courbé donnera, sur une plaque photographique perpendiculaire à ce plan principal et passant par l'axe une série d'images réelles fines formant des spectres du 1^{er}, 2^e, 3^e ordre. La dispersion serait d'autant plus grande que le rayonnement serait plus dur.

(1) Il faut noter que les cristaux courbés ont été employés effectivement avec succès, et dès les premières années, dans la spectrographie des rayons X. On connaît le principe indiqué par M. de Broglie et qui fut utilisé dans différents montages (5). Son principal avantage est d'éviter, l'oscillation du cristal. Mais, par contre, les faisceaux réfléchis sont divergents dès que la fente n'est plus infiniment fine ; et l'on remarque bien qu'il n'y a pas focalisation du rayonnement.

Cette remarque originale n'a malheureusement pas été réalisée pratiquement, du moins jusqu'à ces dernières années (7). On remarquera qu'un spectrographe construit sur ce principe comporte des foyers réels, mais exige la limitation du rayonnement incident par une fente.

Quelques considérations du même genre ont également été faites, sans application, par d'autres auteurs.

Une tentative de Darbord (8) doit être mentionnée; mais on voit mal la réalisation d'un spectrographe sur son principe, qui ne conduit même pas à l'obtention de faisceaux monochromatiques.

L'idée la plus fructueuse, quant à l'emploi des lames cristallines courbées dans la technique des rayons X, est certainement celle de Johann (9) : il sut mettre en évidence la propriété essentielle des *cristaux courbés* à savoir *qu'ils permettent d'obtenir des faisceaux X réfléchis intenses, monochromatiques et convergents, à partir de faisceaux incidents larges, non canalisés*.

Il a conçu et réalisé un spectrographe qui utilise la réflexion de faisceaux larges sur la face concave d'une lame de mica incurvée suivant une portion de cylindre circulaire. Pour chaque angle de Bragg il se produit une focalisation approchée des rayons réfléchis, sur un cylindre tangent intérieurement à celui-ci et de rayon deux fois plus petit. Les spectres se dessinent sur ce cylindre sans qu'aucune limitation étroite du faisceau incident soit nécessaire. La largeur d'une raie spectrale dépend de l'ouverture du cristal; en outre, elle est d'autant plus grande que l'angle de Bragg est plus petit, c'est-à-dire que le rayonnement est plus dur. La méthode ne s'applique avec succès qu'aux grands angles de Bragg, c'est-à-dire aux rayons X très mous. La convergence des rayons réfléchis sur une zone focale étroite entraîne alors une grande luminosité.

Pour travailler dans le domaine des rayonnements moyens et durs (par exemple depuis $1,5 \text{ \AA}$ et au-dessous, donc dans

une zone comprenant des longueurs d'onde souvent employées dans la physique des rayons X), j'eus l'idée d'essayer un montage qui se rapproche de ceux décrits plus hauts, tout en s'en différenciant notablement, on le verra. Le principe en a été déjà exposé (10); il utilise la transmission d'un faisceau X non canalisé à travers un cristal courbé suivant une portion de cylindre circulaire; le rayonnement tombe sur la face convexe du cristal et les spectres se forment du côté concave, les réflexions sélectives ayant lieu sur des plans réticulaires internes obliques ou normaux par rapport à la surface du cylindre. Je donne ci-dessous une étude générale de la méthode.

Signalons que récemment Johannson (11) a grandement amélioré la focalisation dans la méthode de Johann par un rodage convenable de la lame cristalline avant courbure. Des spectrographes construits sur ce principe sont certainement appelés à rendre de grands services dans l'étude des rayonnements mous, pour lesquels la pénétration dans le cristal reste très faible.

Principe de la méthode. — Considérons une lame cristalline plane parallèle limitée, par exemple, par deux plans de clivage principaux, et supposons que l'on puisse l'amener à prendre la courbure d'une portion de cylindre circulaire. Bornons-nous au cas d'un cristal infiniment mince. On peut admettre que chaque petite cellule cristalline élémentaire reste non déformée, et que seule son orientation globale change; ainsi les angles des plans réticulaires limités à cette petite cellule avec le plan normal aux faces de la lame passant par le centre de la cellule ne sont pas modifiés. Si, en particulier, la courbure est faite de telle manière que les intersections des faces de la lame avec un système de plans réticulaires, obliques ou normaux sur ces faces, soient parallèles à l'axe du cylindre suivant lequel on incurve la lame, après courbure, la normale à l'un de ces plans, en un point donné, sera située dans le plan correspondant de section droite du cylindre.

ment un angle égal à $90^\circ - \varphi$, avec cette normale, soit un angle φ avec la trace du plan réflecteur passant par M ; donc un angle égal à $\varphi + \alpha$ ou $\varphi - \alpha$, suivant les cas de figure, avec le rayon CM, si α représente l'angle des plans réticulaires considérés avec les plans normaux aux faces de la lame. On voit que les seuls rayons réfléchis possibles, pour un angle de Bragg déterminé, forment avec les normales au cercle C un angle constant $u = \varphi \pm \alpha$, quelles que soient les directions d'incidence présentes dans le faisceau primaire. Les valeurs de φ sont données par la relation de Bragg :

$$n\lambda = 2d_n \sin \varphi_n,$$

où l'on a soin d'insérer la valeur de la constante réticulaire relative aux plans réticulaires intéressés ; l'angle α se déduit de la structure cristalline.

Nous allons montrer que tous les rayons réfléchis correspondant à un angle φ donné concourent à la formation d'une ligne spectrale fine, et que toutes les lignes correspondant aux différents angles φ ont pour lieu géométrique un cylindre tangent au cylindre cristallin, et dont le diamètre est égal au rayon de ce dernier.

Soit u l'angle d'un rayon réfléchi D avec le rayon correspondant du cercle C, incliné de θ sur l'axe Cx (fig. 1). L'équation de la droite D qui passe par un point du cercle C (de rayon R) de coordonnées

$$\begin{cases} x_0 = R \cos \theta \\ y_0 = R \sin \theta \end{cases}$$

et qui fait avec Cx un angle égal à $u + \theta$ est :

$$y - R \sin \theta - (x - R \cos \theta) \operatorname{tg}(\theta + u) = 0 \quad (a)$$

Pour trouver l'enveloppe de la droite D quand θ varie, c'est-à-dire pour des points d'incidence qui se déplacent sur le cercle C, ou en d'autres termes pour trouver la caustique

des rayons réfléchis, associons à l'équation (a) l'équation dérivée par rapport à θ :

$$(x - R \cos \theta) \frac{1}{\cos^2 (\theta + u)} + R \operatorname{tg} (\theta + u) \sin \theta + R \cos \theta = 0 \quad (b)$$

et résolvons le système (a) (b) par rapport à x et y . On obtient :

$$\begin{cases} x = R \sin u \sin (\theta + u) \\ y = R \sin u \cos (\theta + u) \end{cases}$$

C'est la représentation paramétrique d'un cercle de centre C et de rayon $R \sin u$ ⁽¹⁾.

En pratique, la portion utile du cristal se réduit à un arc peu ouvert, dont le milieu est, par exemple, le point T sur Cy, pour lequel $\theta = 90^\circ$, et les droites D correspondant à un angle u donné viennent toutes passer au voisinage immédiat du point de coordonnées

$$\begin{cases} x = R \sin u \cos u \\ y = -R \sin^2 u \end{cases}$$

Quand u varie, le lieu géométrique de ce point est un cercle d'équation :

$$x^2 + \left(y - \frac{R}{2}\right)^2 = \frac{R^2}{4},$$

de centre O, de coordonnées :

$$\begin{cases} x = 0 \\ y = \frac{R}{2} \end{cases}$$

donc situé au milieu de CT, et de rayon $\frac{R}{2}$, donc tangent au

⁽¹⁾ En particulier, on en déduit que les traces des plans réticulaires enveloppent un cercle de centre C et de rayon $R \sin \alpha$. L'enveloppe des rayons incidents, inclinés d'un angle constant ν ($\sin \alpha = |\varphi \pm \alpha|$, $\nu = |\varphi \mp \alpha|$) sur les rayons du cercle C, est également un cercle de centre C, de rayon $R \sin \nu$.

cercle C en T. Il y a « focalisation » des spectres sur ce cercle, que nous désignerons désormais par l'expression « cercle de focalisation ».

Ces considérations ont servi de base à la réalisation de spectrographes où le cristal est courbé suivant une portion

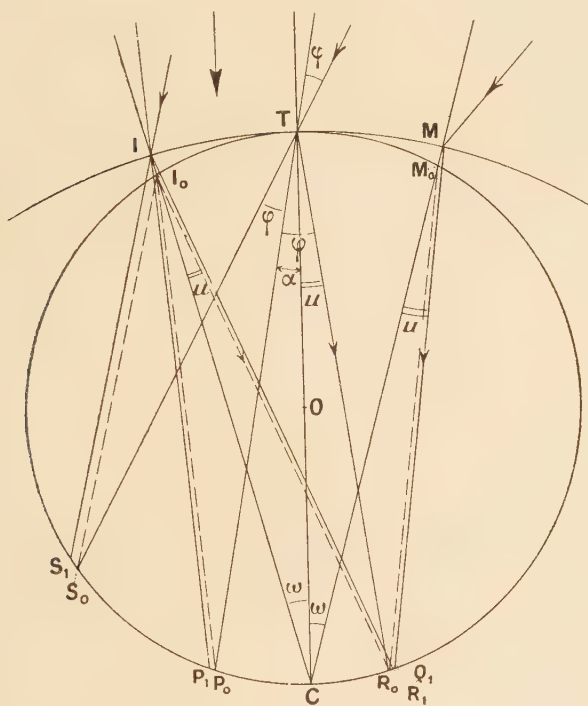


Fig. 2.

de cylindre telle que IM, et un film photographique enroulé le long du « cylindre de focalisation ».

La figure 2 représente le mécanisme de la formation d'une raie spectrale pour un angle de Bragg donné φ , dans le cas particulier où $u = \varphi - \alpha$, φ étant supérieur à α . Elle donne une mise en évidence géométrique simple du défaut de

focalisation dû à l'ouverture du cristal, dans un plan de section droite. Parmi tous les rayons incidents, la réflexion sélective sous l'angle φ n'a lieu que pour ceux qui sont directement transmis vers le petit arc S_0S_1 du cercle de focalisation ; les rayons réfléchis correspondants convergent vers la petite zone R_0R_1 , Q_1 . Ici la largeur de la raie spectrale n'est conditionnée que par l'ouverture utile du cristal (2ω) ; elle serait nulle pour $u = 0$, c'est-à-dire $\varphi = \alpha$.

Dispersion sur le cercle de focalisation. — Dans tous les cas de figure, les bords (R_0) respectifs de deux raies spectrales, correspondant aux angles de Bragg φ_1 et φ_2 , sont vues de T sous un angle égal à $\varphi_2 - \varphi_1$, de O sous un angle $2(\varphi_2 - \varphi_1)$ et leur séparation linéaire est égale à :

$$\omega = R (\varphi_2 - \varphi_1). \quad (1)$$

Or :

$$n\lambda = 2d_n \sin \varphi,$$

d'où :

$$\frac{d\lambda}{\lambda} = \cotg \varphi d\varphi.$$

Pour deux raies voisines, de longueurs d'onde λ_2 et λ_1 , correspondant aux angles φ_2 et φ_1 dans un même ordre, on peut écrire :

$$\frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_{\text{moyen}}} = \cotg \varphi \frac{\omega}{R}.$$

Cette formule permet de calculer la séparation linéaire de deux longueurs d'onde, différant par exemple de 1 U. X., au voisinage de λ U. X. ou, inversement, la dispersion, comptée en unités X par millimètre, au voisinage de λ , d'après :

$$\Delta\lambda(\text{U.X./mm}) = \frac{\lambda(\text{U.X.})}{R \cdot \text{mm}} \cotg \varphi. \quad (2)$$

Largeur des raies spectrales. — La largeur d'une raie spectrale formée sur le cylindre de focalisation avait été calculée

dans le cas théorique d'un cristal infiniment mince et peu ouvert (10). L'extension au cas d'un cristal épais était manifestement fautive, en ce qu'elle ne tenait pas compte de la variation de la constante réticulaire à travers l'épaisseur; l'expérience a donné des raies spectrales beaucoup plus fines que celles prévues. Je me bornerai ici à traiter le cas de cristaux courbés élastiquement.

Influence de l'épaisseur du cristal. — 1° *Cas des plans réticulaires normaux aux faces de la lame.* — Après cour-

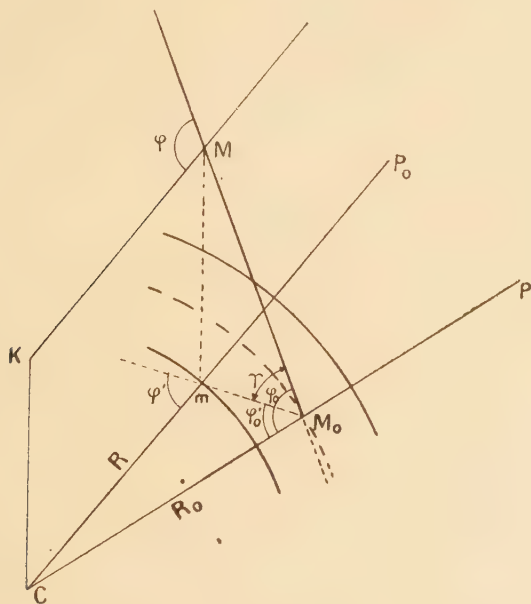


Fig. 3.

bure, tous ces plans viennent se couper suivant l'axe du cylindre de courbure, et se disposent en éventail. Pour eux, la constante réticulaire d est proportionnelle à la distance à l'axe. Elle a donc pour valeur à une distance R de l'axe :

$$d = d_0 \frac{R}{R_0},$$

R_0 étant le rayon de courbure de la fibre neutre, pour laquelle la constante reste égale à la valeur d_0 qu'elle avait à l'état plan. En première approximation, $R_0 = 2r + E$ où $2r$ est le rayon de courbure de la face interne et $2E$ l'épaisseur de la lame. Si l'on considère un rayon réfléchi, provenant par exemple d'un point M_0 de la fibre neutre, donc pour lequel la condition de Bragg est remplie en ce point et s'exprime par $n\lambda = 2d_0 \sin \varphi_0$, il rencontre un autre plan réticulaire du même système à une distance R de l'axe, sous un angle φ en un point M , qui se projette en m sur le plan de section droite passant par M_0 . En appelant γ l'angle de ce rayon avec sa projection sur ce plan, et φ'_0 et φ' les angles de cette projection avec les traces des deux plans réticulaires considérés, on voit que (fig. 3) :

$$R \sin \varphi' = R_0 \sin \varphi'_0,$$

et :

$$\sin \varphi = \sin \varphi' \cos \gamma; \sin \varphi_0 = \sin \varphi'_0 \cos \gamma,$$

d'où :

$$R \sin \varphi = R_0 \sin \varphi_0,$$

et, par suite :

$$d \sin \varphi = d_0 \sin \varphi_0,$$

c'est-à-dire que si la condition de Bragg est vérifiée en un point d'un rayon M_0M , elle est vérifiée le long de tout ce rayon. Par suite, en particulier, les considérations analytiques simples faites plus haut se conservent, avec $R = R_0$.

2° *Plans réticulaires obliques.* — Les plans réticulaires obliques sur les faces de la lame s'incurvent suivant des surfaces régulières. En effet, sauf pour la fibre neutre, d et α sont, en chaque point, modifiés par la courbure. La variation de la constante réticulaire relative à ces plans, depuis

la face interne jusqu'à la face extérieure, dépend des coefficients de Poisson pour le cristal. L'élargissement correspondant des raies spectrales ne peut être calculé très simplement. Mais il reste faible pour des plans peu obliques.

Influence de la hauteur, de l'ouverture et d'un défaut d'orientation du cristal. — Si l'orientation du cristal n'est pas réalisée exactement, les normales aux plans réflecteurs feront

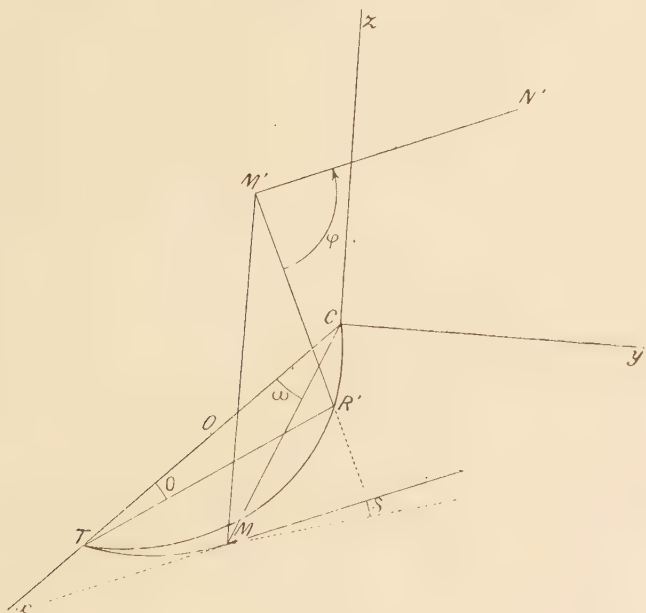


Fig. 4.

un petit angle δ avec les plans de section droite. On se reportera à la figure 4. D'un point d'incidence M' de coordonnées :

$$X = R \cos \omega \quad Y = R \sin \omega \quad Z = Rm$$

part un rayon réfléchi qui fait l'angle φ avec la normale $M'N'$ de cosinus directeurs :

$$\alpha = -\cos \delta \sin \omega ; \quad \beta = +\cos \delta \cos \omega ; \quad \gamma = \sin \delta .$$

Si ξ , η , ζ sont les cosinus directeurs de ce rayon qui coupe le plan xCy en un point R' de coordonnées

$$x = R \sin^2 \theta \quad y = R \sin \theta \cos \theta \quad z = 0,$$

l'angle θ se trouve déterminé par :

$$\frac{x - X}{\xi} = \frac{y - Y}{\eta} = \frac{z - Z}{\zeta} .$$

avec :

$$\begin{cases} \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 = 1 \\ \alpha\xi + \beta\eta + \gamma\zeta = \sin \varphi . \end{cases}$$

L'élimination de ξ , η et ζ conduit à l'équation :

$$\begin{aligned} & [\cos \delta \sin \theta . \cos (\omega + \theta) - m \sin \delta]^2 \\ & = \sin^2 \varphi [1 + m^2 + \sin^2 \theta - 2 \sin \theta \sin (\omega + \theta)] . \end{aligned}$$

Pour $\omega = 0$ et $m = 0$ la valeur de $\theta = \theta_0$ est donnée par :

$$\sin \theta_0 = \frac{\sin \varphi}{\cos \delta} .$$

Si δ, ω et m sont petits, la quantité $\varepsilon = \theta_0 - \theta$ est un infiniment petit du second ordre et l'on a :

$$\begin{aligned} \theta_0 - \theta = \varepsilon &= \frac{m^2}{2} \frac{\sin \varphi}{\cos^3 \varphi} + m \delta \frac{1}{\cos^2 \varphi} + \frac{\omega^2}{2} \operatorname{tg} \varphi \\ \theta_0 &= \varphi + \frac{\delta^2}{2} \operatorname{tg} \varphi . \end{aligned}$$

La valeur maxima de m est $h/2R$, si h est la hauteur du cristal ; εR est alors la largeur de la raie spectrale sur une section droite du cylindre de focalisation (tangent à la fibre neutre). Le terme $\frac{m\delta}{\cos^2 \varphi}$ représente l'influence du défaut de réglage. Son importance relative est d'autant plus grande que φ est plus petit. On peut calculer δ pour que cette largeur soit inférieure à une valeur que l'on se donne à l'avance. Par exemple si l'on veut une raie plus fine que 0,005 mm.

au voisinage du centre pour un cristal de 10 mm. de hauteur il faut faire $\delta < 4'$.

La largeur totale d'une raie spectrale est :

$$l = \varepsilon R = \frac{1}{8R} \frac{z}{\cos^2 \varphi} \left(\frac{h^2}{\cos^2 \varphi} + o^2 \right) + \frac{h}{2} \frac{\delta}{\cos^2 \varphi}, \quad (3)$$

o étant l'ouverture linéaire totale du cristal $= 2\omega R$.

Répartition de l'intensité dans une raie et luminosité. — M. F. Perrin m'a fait remarquer que si l'on suppose parfaite l'orientation du cristal, auquel cas

$$\varepsilon = \frac{m^2}{2} \frac{\sin \varphi}{\cos^3 \varphi} + \frac{\omega^2}{2} \operatorname{tg} \varphi.$$

les points de la lame qui donnent une même valeur de ε sont, pour un φ donné, distribués avant courbure sur une ellipse centrée sur le centre du cristal et de demi-axes :

$$R\sqrt{2\varepsilon \cot \varphi} \quad \text{et} \quad R \cos \varphi \sqrt{2\varepsilon \cot \varphi}.$$

Pour diverses valeurs de ε on a un ensemble d'ellipses concentriques homothétiques.

L'énergie qui tombe sur le film photographique, entre les points correspondant à deux valeurs voisines ε et $\varepsilon + d\varepsilon$, sera proportionnelle à l'aire de la surface du cristal comprise entre les deux ellipses correspondantes (si elles sont entièrement intérieures au diaphragme du cristal), c'est-à-dire à

$$\pi \cdot 2R^2 \frac{\cos^2 \varphi}{\sin \varphi} d\varepsilon.$$

La densité d'énergie au voisinage, de cette valeur de ε , sera donc proportionnelle à

$$2\pi R \frac{\cos^2 \varphi}{\sin \varphi}.$$

Le rayonnement réfléchi d'un point du cristal se répartissant sur un cône, l'intensité en un point de ce cône est inversement proportionnelle à la distance au sommet, soit sensi-

blement à $R \cos \varphi$. Pour comparer deux raies correspondant à des valeurs différentes de φ et R , il faut donc diviser l'expression précédente par $R \cos \varphi$, ce qui donne finalement une intensité proportionnelle à

$$2\pi \cotg \varphi.$$

L'intensité du noircissement étant indépendante de ε sera sensiblement constante depuis le bord de la raie correspondant au centre du cristal ($\varepsilon = 0$) jusqu'à la valeur de ε pour laquelle l'ellipse vient toucher le diaphragme du cristal. A partir de ce point, l'intensité décroîtra et tombera à zéro pour la valeur de ε pour laquelle l'ellipse devient entièrement extérieure au diaphragme.

L'expression donnée ici pour la luminosité néglige les défauts du cristal et de la plaque photographique, et la largeur naturelle des raies. Pour les petites valeurs de φ l'élargissement géométrique sera petit par rapport à celui qui provient de ces causes, et l'intensité de noircissement sera proportionnelle à la surface utile du cristal.

Un calcul analogue très sommaire fait pour un spectrographe de Bragg de même diamètre R , où la fente aurait une hauteur h , donne une densité de noircissement proportionnelle à h/R , si h reste assez petite pour que l'élargissement correspondant de la raie spectrale soit négligeable devant celui qui est dû à la largeur de la fente. Le rapport des densités dans les deux appareils est donc de l'ordre de :

$$2\pi \cotg \varphi \frac{R}{h}.$$

Dans des conditions normales d'utilisation ce rapport atteint facilement 100.

Les considérations faites ne tiennent compte, ni de la pénétration dans le cristal, ni des différences de pouvoirs réflecteurs, ni surtout de la nature et de l'utilisation des sources. Il est clair qu'un spectrographe Bragg doit autant que pos-

sible servir à l'étude de sources étroites à grand éclat, tandis qu'ici le cristal courbé travaille avec le meilleur rendement relatif dans le cas de sources étendues à faible éclat. Quant au pouvoir réflecteur il faut remarquer que pour un cristal idéal si l'on travaille par réflexion, il serait égal à 1 ; dans le cas de la transmission, si l'on néglige l'absorption, il ne pourrait être que de $1/2$, par suite des réflexions successives.

Considérations géométriques relatives à l'utilisation des sources. — La méthode est particulièrement avantageuse pour l'analyse du rayonnement X d'une source étendue, car on peut alors employer une assez grande surface du cristal.

Quelques considérations simples sont nécessaires pour comprendre les meilleures conditions de travail par rapport à une large source donnée.

Reportons-nous à la figure 5. Soit $AB = o$ la portion utile du cristal. Pour que le noircissement de la couche photographique dû au faisceau directement transmis ne s'étende pas jusqu'à la région R où se forme la raie spectrale correspondant à l'angle de Bragg φ_0 , c'est-à-dire pour que l'on puisse observer toutes les raies (dues à un système donné de plans réticulaires) pour lesquelles φ est supérieur à φ_0 , il est nécessaire qu'aucun point de la source ne soit situé à droite de AR' .

D'autre part, si l'on considère le cône de rayons incidents ASB de sommet S et d'ouverture 2ω , on voit que toute l'ouverture du cristal ne pourra contribuer à la formation de la raie spectrale R que si la source présente un ensemble continu de points entre les droites SA et SB. On en déduit les conclusions suivantes :

1° L'ouverture AB du cristal ne peut être totalement utilisée pour l'angle φ_0 que si RA et SB se coupent (en M) à l'extérieur du cercle O, c'est-à-dire si $\omega < \varphi_0$. Ainsi, *dans le cas le plus favorable, la demi-ouverture angulaire du cristal effectivement utile reste toujours inférieure au plus petit*

*angle de Bragg pour lequel on veut observer la raie réflé-
chie correspondante.*

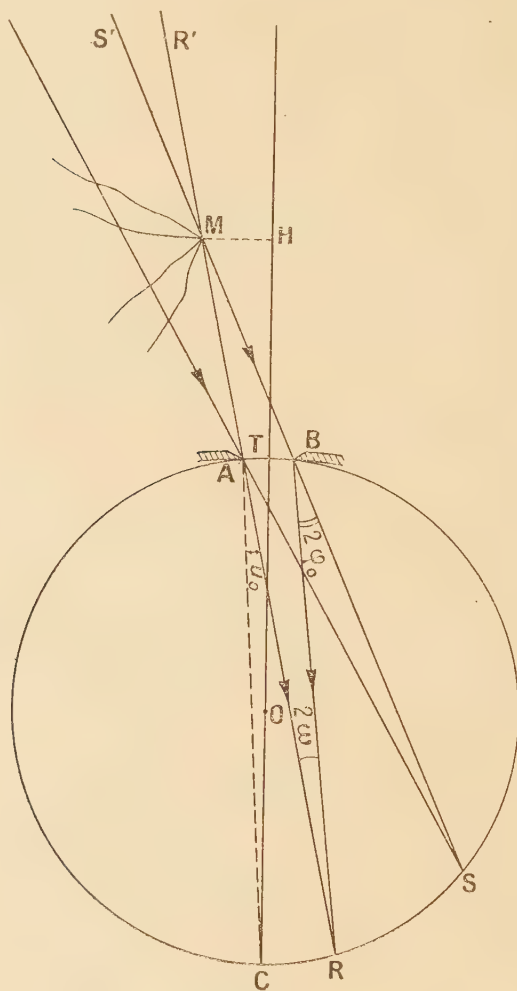


Fig. 5.

2° Supposons $\omega < \varphi_0$.

L'ouverture AB du cristal ne sera toute utilisée pour φ_0 que

si la source présente au moins un point en M ou sur la demi-droite MS'.

Il est généralement bon de placer la source aussi près que possible du cristal c'est-à-dire de la limiter en M. La position du point M se détermine aisément par quelques considérations de géométrie élémentaire sur chaque cas de figure que l'on veut réaliser.

Il est commode de munir les spectrographes construits sur ce principe d'un viseur mobile sur le cercle de focalisation, qui permet de régler optiquement l'appareil par rapport à la source, en tenant compte des considérations faites ci-dessus.

Pour que toute l'ouverture du cristal soit utile pour φ_0 , il faut que la source soit vue de S sous un angle au moins égal à 2ω . Les anticathodes des tubes à rayons X construits pour la spectrographie ne sont généralement pas dans ce cas, et la luminosité maxima n'est pas atteinte.

La largeur de la source détermine en outre le domaine des angles de Bragg actifs pour une position fixée du spectrographe.

Réalisations pratiques. — La méthode décrite a été soumise à un certain nombre d'épreuves pratiques, sur différents genres de cristaux, courbés sous divers rayons de courbure, et dans un domaine de longueurs d'onde qui s'étend actuellement depuis environ $2 \text{ \AA}$ jusqu'aux rayonnements X les plus durs. Nous avons des indications précises de la possibilité de son extension aux rayons γ .

Des montages sommaires avec des gypses ou mica, courbés sous 1 m. et jusqu'à 2 m. de rayon, se sont montrés encore lumineux, et ont donné des dispersions élevées (jusqu'à moins de une unité X au millimètre) et des raies spectrales fines : il n'y a pas avantage à diminuer la courbure au delà d'une certaine limite car alors les défauts du cristal ont une influence fâcheuse sur le pouvoir séparateur.

Pour le travail courant, dans la région des longueurs

d'onde moyennes, a été construit, à l'atelier du laboratoire, un petit spectrographe de 20 cm. de diamètre qui utilise indifféremment un film photographique enroulé sur le cylindre de focalisation, ou une plaque tangente à ce cylindre suivant une génératrice mobile. Les cristaux employés sont le gypse et le mica sous des épaisseurs de 0 mm. 1 à 0 mm. 3.

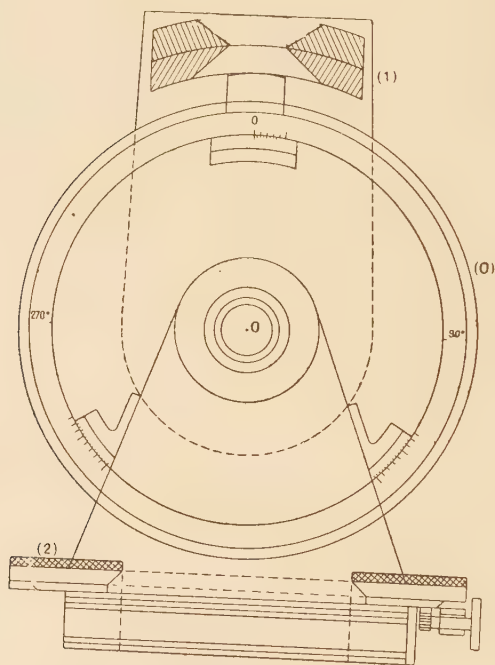


Fig. 6.

La dispersion normale dans le premier ordre est d'environ 25 U. X./mm. Le pouvoir séparateur *dans cet ordre* est meilleur que 1 U. X.

La description de cet appareil a déjà été publiée (10).

Les figures 6, 7 et 8 en redonnent les schémas de principe.

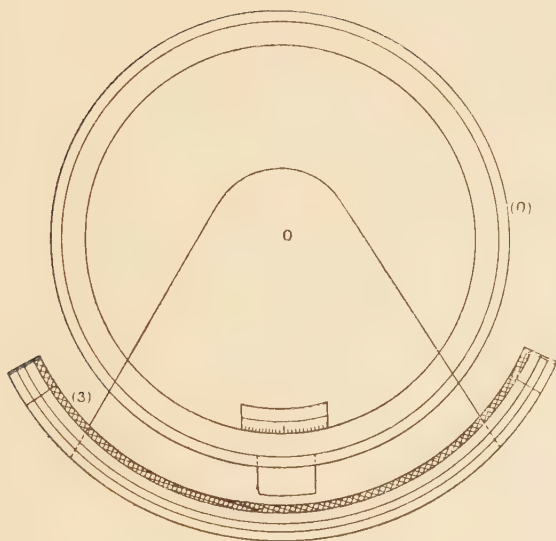


Fig. 7.

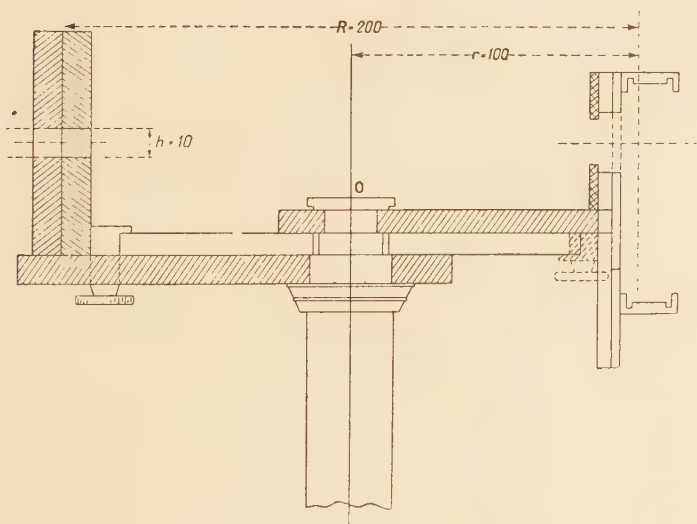


Fig. 8.

Je remercie MM. Hénon et Collet, mécaniciens du laboratoire, pour le soin qu'ils ont apporté à la construction de cet appareil.

Les clichés reproduits Planche I montrent la finesse des raies spectrales obtenues avec cet appareil.

La luminosité est grande, comme on le voit d'après les indications relatives aux temps de pose.

Cristaux employés. — On emploie avec succès, dans la méthode décrite, des lames de gypse et de mica. On peut utiliser également le quartz et la calcite, sous de grands rayons. La mauvaise qualité cristalline et la plasticité du sel gemme, nous y ont fait renoncer.

Mica. — La structure des micas a été étudiée aux rayons X en particulier par C. Mauguin. La maille élémentaire est un prisme clinorhombique; dans les plans de clivage ordinaires la maille adoptée est un rectangle centré, de côtés a et $b = a\sqrt{3}$, donc structure pseudo-équilatérale. L'axe c est normal à b , incliné sur a d'environ 100° . La valeur des constantes varie avec le type de micas. On a :

$$\begin{aligned} a &\simeq 5\text{\AA}, & b &\simeq 9\text{\AA}, & c &\simeq 10\text{\AA} \\ (a, c) &\simeq 100^\circ. \end{aligned}$$

Il est certain que de nombreux plans réticulaires ont des pouvoirs réflecteurs élevés; on en trouve un grand nombre pas trop inclinés sur les faces de clivage, dont les constantes sont assez petites, et qui peuvent être utilisés dans la méthode considérée. En particulier le plan (010) dans cette notation est normal à la face de clivage.

Nous avons souvent travaillé sur des plans pour lesquels :

$$\begin{cases} \alpha = 10^\circ \\ d = 2,55 \text{\AA}. \end{cases}$$

Dans un article de Kikuchi (13) on trouvera quelques indications sur la structure de la muscovite et les constantes réticulaires d'un certain nombre de plans utilisables dans la

transmission. La notation de Kikuchi diffère de celle de C. Mauguin.

L'orientation du mica avant courbure se fait par rapport aux figures de choc et à la direction d'extinction entre nicols croisés.

L'existence de nombreux plans à pouvoir réflecteur élevé complique les diagrammes, puisqu'en effet peuvent paraître sur un même cliché une série de figures spectrales correspondant à divers ordres de réflexion pour un certain nombre de plans réticulaires en zone (l'axe de zone étant parallèle à l'axe du cylindre de courbure), ainsi que des figures plus ou moins obliques et floues correspondant à des plans obliques par rapport à l'axe de zone. La remarque est générale, mais la complexité est particulièrement grande pour les micas.

En outre, la « structure mosaïque » est souvent marquée, même lorsque l'échantillon présente de bonnes qualités optiques (1).

Gypse. — Le gypse peut être employé avec succès même sous des courbures notables. Nous utilisons couramment des lames de quelques dixièmes de millimètres d'épaisseur sous 20 cm. de rayon de courbure; mais on peut employer des épaisseurs beaucoup plus grandes sous de grands rayons.

La structure du gypse est bien établie (14) et a été déterminée aux rayons X par Onorato (15). D'après Des Cloizeaux la maille est un prisme clinorhombique à base rectan-

(1) D'une manière générale, les lames cristallines doivent être bien planes avant courbure et ne pas présenter trop d'éclats superficiels. Nous étudions leur qualité par les méthodes optiques ordinaires; une analyse strioscopique donne souvent des informations précieuses. Dernièrement, M. SIEGBAHN (*Ark. f. Mat. Astr. och Fys.*, 23-A, n° 12, 1, 1933) a établi un procédé interférentiel pour l'analyse des surfaces de clivage, qui peut rendre de grands services dans les méthodes où la perfection des faces est requise.

gle. Le plan de clivage ordinaire est le plan (a, c) ; b est perpendiculaire à ce plan.

On a :

$$a = 5,56 \quad (a, c) = 113^{\circ}50'.$$

$$b = 15,15$$

$$c = 6,24$$

Nous travaillons ordinairement sur l'un ou l'autre des plans normaux aux faces des lames : (001) ou $(10\bar{1})$ de la notation de des Cloizeaux (soit (100) et (101) de la notation de Herman (Onorato) pour lesquels les distances réticulaires sont respectivement 2,8 et 2,4 Å, donc assez petites pour donner une bonne dispersion.

L'orientation du cristal se fait en se repérant sur les clivages secondaires, faciles à faire apparaître et à identifier.

Aspect général des spectres. — Si les hauteurs du cristal et du faisceau incident sont suffisantes, les clichés montrent des raies parasites obliques et floues dues aux plans réflecteurs qui ne sont pas parallèles à l'axe de courbure. On fait disparaître ces taches, au moins dans la région moyenne de la plaque, en diaphragmant la hauteur du faisceau avant le cristal.

Dans ce cas, si les rayons incidents tombent sur les normales aux faces sous des angles compris entre u_1 et u_2 , on observera tous les rayons réfléchis sur l'un des systèmes de plans réflecteurs parallèles à l'axe de courbure, qui correspondront aux longueurs d'onde, présentes dans le faisceau, et comprises entre

$$\lambda_1 = \frac{2d}{n} \sin \varphi_1$$

et

$$\lambda_2 = \frac{2d}{n} \sin \varphi_2$$

avec la condition

$$\varphi_1 = u_1 \pm \alpha$$

$$\varphi_2 = u_2 \pm \alpha$$

α et $2d$ étant les constantes relatives à ce système de plans, et n l'ordre de réflexion.

En pratique, le nombre des plans réticulaires qui peuvent intervenir est limité, et seulement quelques-uns ont en général des pouvoirs réflecteurs suffisants pour que les spectres correspondants apparaissent avec une intensité notable. La complexité du spectre s'accroît lorsque l'on fait osciller le spectrographe pendant les poses, ou quand le faisceau incident est largement divergent. On peut débrouiller les diagrammes par une étude semblable à celle des diagrammes de rotation complète, dans la méthode de Bragg appliquée à l'analyse cristalline ; l'axe du cylindre de courbure joue ici un rôle analogue à celui de l'axe de rotation.

En outre, on observe très souvent aussi des raies blanches qui sont dues à divers mécanismes de réflexions simultanées sur deux systèmes de plans distincts.

DEUXIÈME PARTIE

Emission X caractéristique d'éléments volatils ou gazeux.

Les données expérimentales sur les spectres de rayons X sont assez nombreuses et précises. Leur classement systématique, après un choix critique des valeurs les plus vraisemblables, a été fait principalement par M. Siegbahn, et conduit aux déterminations des niveaux d'énergie internes des atomes.

Pour provoquer son émission X, on expose au rayonnement excitateur (électrons ou plus rarement faisceau X primaire) l'élément à étudier pris à *l'état solide*, soit libre, s'il est stable et à faible tension de vapeur, soit à l'état de combinaison chimique stable. Il s'agit là d'une nécessité absolue dans le cas où cet élément constitue l'anticathode d'un tube à rayons X ordinaire, c'est-à-dire se trouve soumis à l'impact des électrons à l'intérieur d'un espace toujours très raréfié. L'excitation secondaire à l'aide d'un faisceau X primaire permettrait de travailler sur des éléments ou composés volatils, mais elle est beaucoup moins énergétique et entraîne des difficultés expérimentales, jusqu'ici souvent insurmontables, pour l'analyse spectrale du rayonnement émis.

Il semblait cependant qu'il y ait grand intérêt à pouvoir provoquer et étudier l'émission de rayonnement X par des éléments ou composés chimiques solides ou liquides à grande tension de vapeur, ou gazeux dans les conditions ordinaires.

En effet, il deviendrait alors possible de compléter les données actuelles sur un certain nombre d'éléments, ou

composés chimiques, dont l'étude avait été impossible ou difficile. D'autre part, on pourrait s'attacher à suivre l'influence de l'état de combinaison chimique d'un élément à travers un plus grand nombre de ses composés. Enfin et surtout, les émissions optiques ordinaires étant principalement étudiées pour les atomes ou molécules libres, il paraissait très désirable d'étudier les spectres X émis dans des conditions analogues ; on se mettrait ainsi à l'abri des perturbations qu'entraîne, sans doute, la présence des atomes voisins de la masse solide, perturbations qui doivent être d'autant plus sensibles que les niveaux participant à l'émission sont plus extérieurs. Il est bien connu que les états physique et chimique d'un élément se manifestent nettement dans les spectres X d'absorption ; dans les spectres d'émission on a trouvé une influence indéniable de la liaison chimique pour les éléments légers. Il est bon de rechercher une extension de ces premiers résultats, non coordonnés, vers les éléments lourds.

Ces différentes considérations conduisent à tâcher d'établir une méthode pratique qui permette d'étudier les spectres X des gaz ou des corps volatils. Les conditions expérimentales devaient être faciles à reproduire et la technique applicable, sans changements essentiels, à la majorité des éléments. Il fallait que l'excitation soit assez énergique pour que l'étude spectrographique soit possible, même peut-être pour les raies faibles.

En outre, il semblait difficile de tirer tout le profit de ces études si l'on ne pouvait atteindre au moins la précision des données spectroscopiques relatives aux solides.

Principes généraux relatifs à ces recherches. — Je dois à H. Hulubei l'idée même de ces recherches, ainsi que le principe de la méthode qui devait permettre de les attaquer : le gaz contenu dans une enceinte close, dont la paroi serait perméable aux électrons, devait être excité à l'aide du fais-

ceau électronique sortant de la fenêtre métallique mince d'un tube de Lenard. A cette intention, nous avons commencé, au laboratoire de Chimie physique de M. le professeur Perrin, dès 1929, la réalisation d'une série de montages qui devaient convenir, entre autres buts, à ces études.

Un tube à électrons du type Lenard Coolidge, pouvant supporter des puissances élevées et donner des faisceaux électroniques intenses, a été construit au laboratoire, où il est en fonctionnement depuis plusieurs années. La description en a été déjà publiée (1) et sera rappelée ci-dessous.

Le volume du gaz excité par cette méthode devait constituer une source de rayons X, étendue en volume et diffuse. Il était à prévoir que l'analyse spectrographique serait très difficile à l'aide des spectrographes ordinaires à cristal plan unique et fente ou couteau, à moins d'élargir beaucoup la fente et, par suite, de renoncer à un bon pouvoir de résolution.

On pouvait songer à avoir plutôt recours à un spectrographe à deux cristaux, associé à une méthode de mesure par ionisation dont il eût fallu accroître autant que possible la sensibilité ; la source eût encore été très mal utilisée. J'ai préféré faire un enregistrement photographique des spectres. Je me suis donc attachée à la mise au point d'une méthode de focalisation. Le spectrographe à cristal courbé utilisé par transmission, décrit dans la première partie de ce mémoire, est un résultat de ce travail. La méthode d'analyse du rayonnement X émis se rapproche par là des méthodes de l'optique ordinaire qui utilisent la convergence des faisceaux lumineux, spécialement de la spectrographie par réseaux concaves. Mais ici, grâce à la sélectivité de la réflexion cristalline des rayons X, l'appareil n'exige l'emploi d'aucune fente et filtre lui-même le rayonnement global, en donnant, dans chaque ordre, pour chaque longueur d'onde, un faisceau monochromatique convergent. Grâce à cette particularité, l'analyse de la large source diffuse constituée par un volume

gazeux excité se fait dans des conditions très favorables. Le spectrographe à cristal courbé décrit ci-dessus a été utilisé jusqu'ici exclusivement dans ce travail.

Les montages réalisés ont effectivement déjà permis d'enregistrer photographiquement l'émission X de plusieurs gaz et composés volatils, excités à l'extérieur du tube de Lenard. Les premiers résultats, obtenus par H. Hulubei et moi-même, ont été exposés dans une note préliminaire (2). J'étudierai ci-dessous l'un des cas expérimenté : *le spectre K caractéristique du krypton*, afin de montrer les possibilités de la méthode établie.

Historique. — Avant d'aller plus loin, je rappellerai que la question de l'émission X des gaz a déjà préoccupé certains expérimentateurs et donné lieu à quelques rares travaux.

Coolidge (3) a remarqué, sans y attacher semble-t-il beaucoup d'intérêt, une émission de rayons X *par l'air* au voisinage de la fenêtre de sortie d'un tube de Lenard, lors de ses beaux travaux, qui fixèrent le type des tubes à électrons. La question paraît avoir passé inaperçue ; elle méritait d'être approfondie.

A ma connaissance, seuls trois auteurs ont publié des résultats expérimentaux. Voici une brève analyse de leurs travaux :

Duane (4), comme suite à une étude du fond continu émis par les anticathodes solides, voulut rechercher les caractères de l'émission d'atomes de mercure bombardés par des électrons sensiblement monocinétiques ; un jet de vapeur de mercure traversait diamétralement un tube parcouru dans sa longueur par le faisceau d'électrons. Electrons et vapeur métallique se rencontrent donc à l'intérieur de l'espace raréfié même où ils sont produits. Par photographie du rayonnement émis, à travers un petit trou percé dans un écran de plomb, l'auteur montre que le noircissement de la plaque serait bien dû à une faible émission de rayons X

par la *vapeur* et non par les parois ou gouttelettes liquides environnantes.

Il a choisi de travailler au-dessous du potentiel d'excitation des raies L caractéristiques (inférieur à 12.000 volts) et sur de la vapeur très raréfiée. L'analyse spectroscopique du fond continu émis (les raies M étant absorbées dans les fenêtres du tube) serait impossible par suite de sa trop faible intensité.

Par des mesures d'absorption de l'émission normale au faisceau électronique, Duane a trouvé une longueur d'onde effective de 6 o/o supérieure à la valeur limite donnée par l'équation d'Einstein :

$$h\nu = eV,$$

et conclu que la bande émise serait beaucoup plus étroite que pour les solides. Le travail a été poursuivi (5) en vue d'éprouver la validité de théories sur la distribution du fond continu. Egalement l'état de polarisation de ce rayonnement global a été examiné, par l'intermédiaire du rayonnement secondaire d'un bloc de graphite qu'il irradie, et à l'aide d'un compteur à pointe (6); le taux de polarisation serait ici d'environ 0,5.

Dès 1928 l'auteur annonçait qu'une tentative était en cours pour obtenir le spectre du rayonnement du mercure à l'aide d'un petit spectromètre placé à l'intérieur du tube. A ma connaissance, aucun résultat n'a été publié ultérieurement.

Bjærkeson (7) appliqua une méthode analogue à celle de Duane pour obtenir l'émission de rayons X de vapeur de métaux ou métalloïdes légers. Un faisceau d'électrons et un jet de vapeur se rencontrent dans le vide. Le solide correspondant est contenu dans une cupule, percée d'un canal étroit par lequel s'échappe la vapeur; l'évaporation du solide est obtenue par échauffement de la cupule soit par le faisceau électronique même, soit par chauffage indépendant. L'auteur remplaçait l'anticathode d'un tube à rayons X par

ce petit four, contenant dans ses expériences : sodium, potassium ou soufre. Par un procédé optique analogue à celui de Duane, il se convainquit de l'émission de rayons X par la vapeur de sodium. L'analyse spectrographique, dans le cas du potassium, puis du soufre, montra certaines raies K caractéristiques de ces éléments ; pour le soufre 5 heures de pose sous 6 KV 90 mA, donnèrent six raies, dont trois seulement purent se retrouver dans le spectre du sulfure de cuivre.

Le principe adopté par Duane et Björkeson peut être employé pour des tensions d'excitation faibles ; il serait difficile de l'étendre à des potentiels élevés ; en effet la tension de vapeur du corps à étudier et les conditions de fonctionnement du tube n'y sont pas indépendantes. Même sous basse tension, la méthode est limitée à un petit nombre d'éléments volatils et dont l'activité chimique reste assez faible pour ne pas attaquer les parois du tube, l'huile des pompes, etc... ; d'autre part, on doit disposer d'une quantité de solide suffisante pour assurer la continuité du jet de vapeur pendant toute la durée d'une expérience. Elle ne serait pas applicable, sans modifications essentielles, aux gaz naturels, et particulièrement aux gaz rares.

Remarquons, en outre, que la présence de l'élément à l'état solide dans l'enceinte où se propagent les électrons, peut faire peser un doute quant à l'attribution de l'émission caractéristique observée à la *vapeur* correspondante.

Alors que nos propres montages étaient en cours de réalisation, Dauvillier (8) annonça qu'il avait obtenu les spectres K du krypton et du xénon, à l'aide d'une méthode assez analogue à celle que nous avons choisie. Il donna les valeurs moyennes suivantes, « exactes à quelques U. X. près », pour les doublets « non résolus » $\alpha_1\alpha_2$ et $\beta_1\beta_2$:

	$\alpha_1\alpha_2$	β
36 Kr . . .	978	875
54 Xe . . .	417	360

Aucune reproduction des spectres photographiés n'a été publiée.

Même après la parution de ce travail, il nous a paru utile de poursuivre nos propres recherches indépendantes sur le même sujet. Nous nous proposons d'ailleurs de faire l'analyse systématique d'un certain nombre d'éléments libres ou liés.

Dispositif expérimental. — Je vais donc décrire ci-dessous le dispositif expérimental adopté ici en le détaillant, à titre d'exemple, dans le cas de l'étude du krypton. Une description sommaire de la technique expérimentale et des premiers résultats a été donnée dans notre précédente note (2).

Le faisceau électronique excitateur provient du tube Lenard-Coolidge dont la figure 9 donne le schéma de principe.

Il comprend trois parties : une cathode métallique, un corps en verre et une pièce anodique en cuivre rouge portant la fenêtre.

1° *La cathode.* — Pièce C figure 9. Nous avons employé sans retouche, pour des raisons de commodité matérielle, la cathode d'un tube à rayons X « Beaudouin ».

2° *Le corps du tube.* — Une grosse sphère creuse en verre (B), d'environ 25 cm. de diamètre, terminée par deux ajutages munis respectivement de deux rodages cônes auxquels s'adaptent les rodages des pièces cathodique et anodique, constitue le corps du tube et assure l'isolement des deux parties métalliques.

3° *La pièce anodique.* — La partie essentielle et originale du tube est la pièce anodique (AC, fig. 1); elle est entièrement en cuivre rouge. Elle est constituée par une pièce massive cylindrique, forée d'un cylindre de 38 mm. de diamètre, et travaillée à sa partie supérieure de manière à constituer un rodage conique où vient s'emboîter la pièce de verrerie. On y visse un tube (T) qui sert à la protection électrostatique

et empêche l'impact des électrons sur le verre. Elle porte vers le bas une plaque annulaire rodée plan (diamètre intérieur

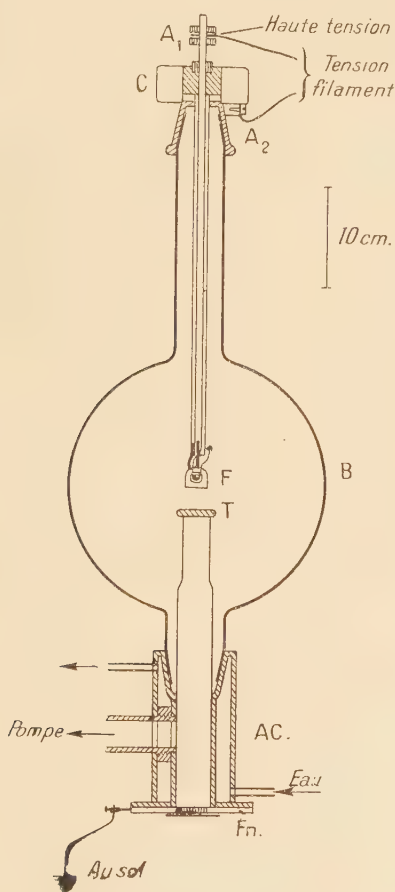


Fig. 9.

38 mm. ; diamètre extérieur 120 mm.) sur laquelle s'appliquent les porte fenêtres. Cette pièce est mise au sol pendant le fonctionnement.

Le refroidissement des rodages, et par suite de la fenêtre,

est assuré par une circulation d'eau entre le corps cylindrique et une deuxième paroi extérieure.

La pièce anodique est d'ailleurs munie d'une large tubulure latérale (diamètre intérieur 25 mm.), terminée par un rodage qui assure la liaison étanche avec la pompe à vide servant à l'évacuation de l'ensemble du tube.

Les porte-fenêtres. — La fenêtre métallique mince est portée par l'une des faces d'une plaque circulaire de cuivre rouge, dont la partie centrale est forée d'un certain nombre de canaux cylindriques, sur une surface correspondant au diamètre intérieur de l'anode, soit 38 mm. L'autre face de cette plaque est rodée plan et s'applique sur le rodage plan terminal de la pièce anodique.

Nous disposons actuellement de plusieurs plaques qui ne diffèrent que par leur forage. Les trous, de diamètre différent pour chacune, sont disposés d'après le schéma classique des hexagones réguliers. Suivant l'épaisseur et la nature, c'est-à-dire la fragilité, des feuilles métalliques minces que la grille forée doit soutenir, nous choisissons l'une ou l'autre de ces plaques.

La fenêtre. — Nous utilisons couramment des feuilles d'aluminium laminé, d'une épaisseur variant autour de 10 à 15 μ . L'examen d'une feuille avant sa mise en place se fait à l'aide d'un faisceau de lumière intense, dans une chambre obscure. Une feuille est appliquée sur son porte-fenêtre à l'aide d'un simple masticage à la picéine.

L'aluminium se comporte très bien et nous l'avons préféré, au moins lorsqu'il n'est pas sensiblement attaquable par l'atmosphère gazeuse environnante, à tout autre métal, de point de fusion plus élevé, qui serait, par contre plus absorbant.

Nous avons actuellement remplacé la pompe moléculaire de Holweck, qui assurait le pompage du tube, par une pompe

à diffusion de vapeur d'huile à grand débit. Elle est précédée d'une pompe à diffusion de mercure, en verre, d'un type construit couramment au laboratoire suivant un modèle établi par H. Hulubei.

Le débit électronique à l'extérieur du tube peut atteindre plusieurs milliampères et les vitesses extérieures de 0,4 à 0,5 c. La puissance normalement disponible à l'extérieur du tube, en régime, est de 50 à 100 watts.

Pendant le fonctionnement, une canalisation latérale, placée dans l'air au voisinage immédiat de la fenêtre, et reliée à un aspirateur, assure l'évacuation des gaz toxiques et corrosifs formés (ozone, oxydes d'azote), qui faciliteraient l'altération chimique de l'aluminium et du cuivre.

Récipient anticathodique (fig. 10) — Le récipient contenant le gaz à irradier a été provisoirement un petit ballon de verre « pyrex », portant un large rodage plan ; sur ce rodage est mastiqué une plaque en cuivre rouge, refroidie par un faible courant d'eau, forée à sa partie centrale d'une grille en nid d'abeille sur laquelle s'appuie une feuille d'aluminium mince, transparente aux électrons sur une surface d'environ 7 cm². Une canalisation latérale permet le pompage et l'admission du gaz. Le rayonnement émis est observé à travers une fenêtre latérale de mica mince (0,1 mm.). Une électrode métallique soudée au fond du vase permet l'écoulement des charges vers le sol.

Dans les expériences réalisées, le récipient était rempli de krypton à la pression de 5 cm. de mercure.

La quantité de krypton nécessaire à ces recherches nous a été gracieusement offerte à cette fin par M. Georges Claude, qui voudra bien trouver ici nos plus sincères remerciements.

Le vase est placé le plus près possible de la fenêtre du tube de Lenard. Celui-ci étant en fonctionnement et pour une tension appliquée suffisante, les électrons accélérés traversent successivement la fenêtre de sortie F₁, la couche d'air

intermédiaire, la fenêtre mince qui ferme le récipient à gaz F_2 et pénètrent dans le gaz qu'ils excitent fortement. Pour le krypton, nous verrons que l'excitation de la série K de diagramme exige une tension efficace d'au moins 14 Kv, 3. Si la

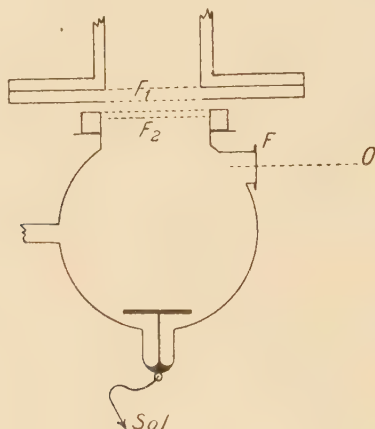


Fig 10.

vitesse résiduelle des électrons dans le gaz au voisinage de la fenêtre F est suffisante, on peut observer le rayonnement K caractéristique émis dans la direction FO (fig. 10).

Conditions d'expérience. — Les spectres publiés pour le krypton ont été obtenus avec une tension d'environ 120 Kv. appliquée au tube.

Pendant l'expérience, tout le volume de krypton parcouru par le faisceau électronique émettait son « spectre bleu » ; l'illumination du gaz commençait au voisinage de la grille F_2 à partir d'un voltage d'environ 60 Kv. appliqué au tube, ce qui donne une idée de la perte de vitesse des électrons dans les différents absorbants successifs.

Le débit à l'intérieur du tube électronique a varié entre 3 et 12 milliampères. Si, par analogie avec les rendements

déterminés pour les fenêtres montées sur le tube Lenard (1), nous admettons que le rendement de la couche d'air intermédiaire et de la deuxième fenêtre est d'environ 0,1 par rapport aux débits, il est vraisemblable que l'excitation se faisait, pour la couche gazeuse visée par le cristal du spectrographe, sous un régime équivalent d'environ 55 à 60 Kv et 0,05 à 0,2 milliampère. Avec la pression que nous avons pu employer pour le krypton, une partie seulement de l'énergie du faisceau électronique restait dans la couche émissive.

Analyse spectrographique du rayonnement émis. — Le spectrographe ayant servi à ces études est celui décrit dans la première partie de ce travail, équipé avec une lame de gypse de 0,1 mm. d'épaisseur, courbée sous 20 cm. de rayon. Vu les dimensions de la fenêtre de sortie du rayonnement analysé (12 mm.) et sa distance au cristal (15 cm.) l'ouverture utile du cristal était ici d'à peu près 7 mm. Les plans réticulaires utilisés sont normaux aux faces de la lame et leur constante réticulaire est de $2,8 \text{ \AA}$, ce qui donne, dans le premier ordre, pour les longueurs d'onde en jeu, une dispersion d'environ 25 U. X./mm.

La hauteur utile du cristal était de 1 cm., le faisceau étant convenablement canalisé en hauteur pour que sa divergence soit faible.

Le volume de gaz excité, dont l'émission a effectivement contribué à la formation du spectre, devait être d'environ 40 cm^3 , et sa masse de 10 mg. La distance de la fenêtre de sortie du rayonnement X à la plaque photographique était de 35 cm. Quelques heures ont suffi pour donner tout le spectre K de diagramme normal du krypton (γ compris β_2).

Les clichés *a*) et *b*) planche III et IV reproduisent deux des photographies obtenues.

Le spectrographe ne permettant pas sans difficulté d'effectuer avec précision des mesures absolues, nous avons enregistré, sur une certaine hauteur des mêmes clichés, quelques raies de référence, pour les longueurs d'onde desquelles nous avons adopté les valeurs choisies par M. Siegbahn (9). Ce furent les raies α_1 , α_2 , $\beta_{1,3}$ et β_2 des éléments voisins du krypton : 34 Se, 35 Br, 37 Rb, 38 Sr.

Ces éléments étaient également excités par l'impact des électrons sortant du tube de Lenard, en substituant au réservoir à gaz une couche mince de sélénium en poudre, de bromure de potassium, de chlorure de rubidium, ou de chlorure de strontium, suivant le cas, placée à l'air libre. L'émission X était analysée exactement dans les mêmes conditions que précédemment celle du krypton. L'énergie du faisceau d'électrons contribuant à la formation des spectres n'était ici affaiblie que par la couche d'air intermédiaire.

Pendant la pose, les produits irradiés ont montré des changements d'aspect qui manifestent une altération chimique plus ou moins profonde. Par exemple le bromure de potassium prend en quelques secondes d'irradiation une superbe coloration bleu azur, due sans doute à la diffusion de la lumière sur du potassium libéré du réseau cristallin.

Les clichés reproduits montrent donc aussi, qu'il est possible d'obtenir à l'aide des montages décrits, non seulement des spectres X de gaz, mais encore, et d'autant plus facilement, des spectres d'éléments solides ou liquides plus ou moins volatils, placés à l'air libre (4).

Pour les spectres de référence cités, la couche émettrice était volontairement placée à peu près au même niveau que la fenêtre du récipient à gaz précédemment irradié. Mais

(4) Je rappelle que la possibilité d'obtenir des émissions X par des substances placées à l'air libre et soumises aux électrons sortant d'un tube de Lenard a été signalée par WOLFF (*Phys. Zs.*, 21, 507, 1926) et utilisée par EISENHUT et KAUFF (*Zs. f. Phys.*, 54, 427, 1929).

dans d'autres expériences, en rapprochant l'anticathode extérieure de la fenêtre du tube de Lenard, nous avons beaucoup diminué les temps de pose et enregistré par exemple le spectre K normal, émis par une plaque d'argent métallique, en quelques minutes.

Résultats des mesures. — Les clichés reproduits montrent bien la finesse des raies spectrales; sur les originaux leur largeur n'est que de 0 mm. 03 à 0 mm. 05 ⁽¹⁾ ce qui a permis, malgré la faible dispersion (environ 25 U. X./mm.), de déterminer les longueurs d'onde K du krypton avec une précision qui doit être meilleure que 0,25 U. X, si l'on en juge par les mesures de contrôles faites sur des raies voisines connues et en admettant que l'erreur sur les valeurs adoptées pour les raies de références choisies ne dépasse pas quelques centièmes d'unité X.

Les résultats des mesures ont déjà été publiés (8) et sont rappelés dans le tableau suivant :

36 K	λ U. X $\pm 0,25$ U. X.	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
K α_2 .	982,1	927,87 $\pm 0,24$	30,461 $\pm 0,004$
K α_1 .	978,1	931,67 $\pm 0,24$	30,523 $\pm 0,004$
K $\beta_{1,3}$.	876,7	1 039,43 $\pm 0,30$	32,244 $\pm 0,005$
K β_2 .	864,3	1 054,34 $\pm 0,30$	32,470 $\pm 0,005$

Les calculs d'erreur ont été faits d'après :

$$\delta (\nu/R) = \nu/R \frac{\delta \lambda}{\lambda}$$

$$\delta (\sqrt{\nu/R}) = 1/2 \sqrt{\nu/R} \frac{\delta \nu/R}{\nu/R} = 1/2 \sqrt{\nu/R} \frac{\delta \lambda}{\lambda}.$$

La petite dispersion ne permet pas de dédoubler avec certitude β_1 et β_3 . La raie interdite β_5 à attendre ici, n'a pas été mesurable, ni non plus les différentes raies d'étincelle que l'on soupçonne au voisinage du doublet α_1 , α_2 . Dans les

(¹) Les constantes de l'appareil donnent ici une largeur calculée de 0,017 mm.

spectres de références également, des raies faibles se devinent, et certaines ont pu être mesurées sur les clichés. Dans les raies du krypton apparaissent des structures.

Les mesures seront prochainement reprises à l'aide d'un spectrographe de plus grand rayon, qui donnera une résolution meilleure, même dans les premiers ordres de réflexion, sans trop de préjudice pour la luminosité.

Discussion de ces résultats. — Les nombres obtenus pour les raies mesurées de l'élément 36 Kr se placent très bien sur les courbes de Moseley correspondantes : $\sqrt{\nu/R}$ en fonction du nombre atomique Z. Mais il est plus rigoureux de faire porter les considérations sur la valeur des niveaux d'énergie correspondants de l'atome, exprimée par exemple en ν/R ou $\sqrt{\nu/R}$.

Pour les obtenir, nous avons admis pour le niveau K la valeur donnée par Hanawalt (10) pour la crête d'absorption K du krypton : 863,72 U. X. (mesure relative par rapport à $\text{SrK}\alpha_1$: 873,37 U. X.). Hanawalt ayant travaillé avec une dispersion élevée (5 U.X. mm.) il semble que l'on puisse considérer cette valeur comme exacte à 0,1 U. X. près ; il nous a paru inutile de reprendre cette détermination avec les moyens expérimentaux dont nous disposons.

J'ai donc admis pour le niveau K. :

λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
863,72 $\pm$ 0,1	1 055,052 $\pm$ 0,12	32,481 $\pm$ 0,002

et déduit de nos mesures :

Krypton		
Niveau	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
L_{II} . . .	127,18 $\pm$ 0,36	11,277 $\pm$ 0,002
L_{III} . . .	123,38 $\pm$ 0,36	11,107 $\pm$ 0,002
$M_{II, III}$. . .	15,62 $\pm$ 0,42	3,95 $\pm$ 0,054
$N_{II, III}$. . .	0,71 $\pm$ 0,42	0,84 $\pm$ 0,25

Il serait intéressant, à plusieurs points de vue, de préciser les longueurs d'onde des raies d'émission, afin de déterminer plus exactement la valeur de ces niveaux.

On sait, depuis les remarques de Bohr et de Coster (12) sur ce sujet, que les courbes de Moseley présentent des discontinuités qui coïncident avec le commencement de la formation de chaque niveau électronique.

D'après le tableau périodique des éléments, on connaît les répartitions des électrons dans les groupes principaux K, L, M.... A l'aide des règles de Stoner et Main Smith et du principe de Pauli, ont été établies les répartitions en sous-groupes, que confirment les considérations basées sur les termes optiques ordinaires. Les variations des termes X avec le numéro atomique Z manifestent les formations successives de la structure de l'atome; leurs valeurs pour les gaz rares, dont toutes les couches électroniques sont saturées, doivent donner directement la position des points de discontinuité.

Ces faits s'interprètent dans la théorie quantique ordinaire, si l'on étudie *a priori* les variations des constantes d'écran lors de l'enrichissement progressif des couches électroniques, constantes qui, on le sait, entrent dans les expressions de l'énergie d'un niveau de nombres quantiques n et k , ou n , l et j de l'atome de numéro atomique Z.

En première approximation, $\sqrt{\nu} R$ s'exprime par une formule du 4^e degré en Z.

Pour un niveau donné, l'action des couches électroniques intérieures varie très peu avec Z; l'action des couches électroniques extérieures varie brusquement lorsque dans une suite d'éléments successifs l'une d'entre elles se trouve saturée. D'où les brusques variations signalées pour l'énergie des niveaux. Pour les mettre plus nettement en évidence graphiquement on peut avoir recours à certains procédés.

Siegbahn et Dolejšek (12), puis Dolejšek et Pestrecov (13)

ont représenté graphiquement, en fonction de Z , les écarts des ν/R ou $\sqrt{\nu/R}$ d'un niveau ou d'une raie donnée, à la valeur :

$$A = a + bZ + cZ^2 + dZ^3 + eZ^4$$

les constants a, b, c, d, e étant choisies de telle sorte que ces écarts soient nuls pour les gaz rares. Mais les valeurs des raies et niveaux pour les gaz rares ne sont malheureusement pas déterminées expérimentalement.

Idei (14) proposa que, sur le diagramme de Moseley, on trace une droite arbitraire (ligne de base) ayant à peu près la même pente que la courbe de Moseley considérée ; les différences entre les valeurs correspondantes de ν/R lues sur la courbe réelle et sur la ligne de base sont alors représentées en fonction de Z .

Idei appelle une telle courbe : courbe de Moseley modifiée. Il trouve que, pour un niveau donné, cette courbe est, en fait, constituée par une suite de droites de pentes différentes ; les discontinuités se placent bien aux points où commence une nouvelle couche électronique.

Avec les valeurs adoptées actuellement pour les niveaux L_{II} et L_{III} par exemple, on peut observer que les courbes de Moseley modifiées ne sont pas bien représentées par des droites, les écarts dépassant probablement les erreurs d'expérience. J'ai donc moi-même tracé les diagrammes ci-contre par un procédé un peu différent. Je me suis attachée à mettre en évidence la variation brusque de L_{II} , L_{III} et $M_{II,III}$ respectivement, au voisinage de $Z = 36$ (Kr) en traçant la courbe :

$$\sqrt{\nu/R} - (a + bZ + cZ^2) = f(Z)$$

a, b et c étant déterminées arbitrairement par les conditions suivantes :

$$f(30) = 0, \quad f(32) = 0, \quad f(34) = 0 \quad (1).$$

(1) Les valeurs de $\sqrt{\nu/R}$ adoptées sont celles du *Traité* de M. Siegbahn, pp. 348-349.

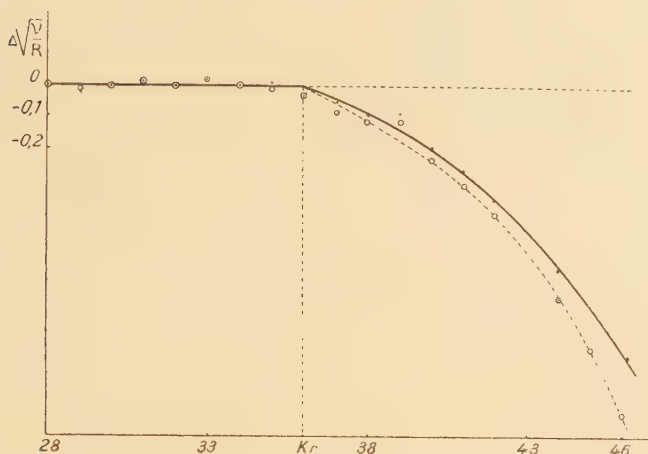


Fig. 11. — Variation de $f(Z)$ pour le niveau L_{II} (courbe supérieure) et pour le niveau L_{III} (courbe inférieure).

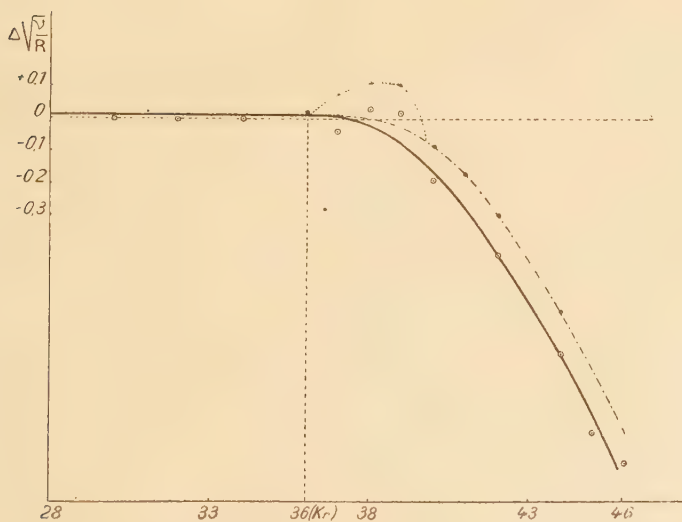


Fig. 12. — Variation de $f(Z)$ pour le niveau $M_{II, III}$. A partir de $Z = 37$ les niveaux M_{II} (courbe supérieure) et M_{III} (courbe inférieure), sont séparés.

On voit figures 11 et 12 que entre 28 (Ni) et 36 (Kr) la courbe représentative est, aux erreurs d'expérience près, une droite parallèle à l'axe des abscisses ; entre ces limites

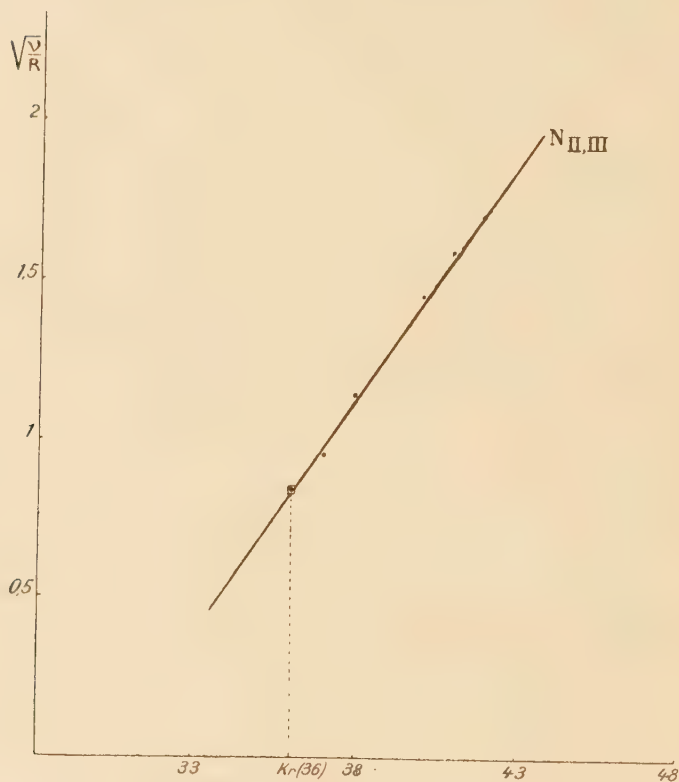


Fig. 13. — Courbe de Moseley pour le niveau $N_{II,III}$.

les variations de $\sqrt{1/\lambda}/R$ sont assez bien représentées par la formule :

$$L_{II} : \sqrt{1/\lambda}/R = 2,93 + 0,0075 Z + 0,00625 Z^2$$

$$L_{III} : \sqrt{1/\lambda}/R = 3,13 - 0,0025 Z + 0,00625 Z^2$$

$$M_{II,III} : \sqrt{1/\lambda}/R = 3,94 - 0,27 Z + 0,0075 Z^2$$

Les groupes d'électrons des atomes à l'état normal.

Niveaux	K _I	L _I ; L _{II} , III		M _I ; M _{II} , III; M _{IV} , V			N _I ; N _{II} , III; N _{IV} , V; N _{VI} , VII				O _I ; O _{II} , III; O _{IV} , V			Termes optiques
		2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	
28 Ni	2	2	6	2	6	8	2	—	—	—	—	—	—	³ F ₄
29 Cu	2	2	6	2	6	10	1	—	—	—	—	—	—	² S _{1/2} ¹ S ₀
30 Zn	2	2	6	2	6	10	2	—	—	—	—	—	—	² P _{1/2} ³ P ₀
31 Ga	2	2	6	2	6	10	2	1	—	—	—	—	—	⁴ S _{3/2} ³ P ₂
32 Ge	2	2	6	2	6	10	2	2	—	—	—	—	—	³ P _{3/2} ¹ S ₀
33 As	2	2	6	2	6	10	2	3	—	—	—	—	—	
34 Se	2	2	6	2	6	10	2	4	—	—	—	—	—	
35 Br	2	2	6	2	6	10	2	5	—	—	—	—	—	
36 Kr	2	2	6	2	6	10	2	6	—	—	—	—	—	
37 Rb	2	2	6	2	6	10	2	6	—	—	1	—	—	² S _{1/2} ¹ S ₀
38 Sr	2	2	6	2	6	10	2	6	—	—	2	—	—	² D _{3/2} ³ F ₂
39 Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1	—	2	—	—	⁶ D _{1/2} ⁷ S ₃
40 Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2	—	1	—	—	⁶ D _{5/2} ⁵ F ₅
41 Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4	—	1	—	—	⁴ F _{3/2} ¹ S ₀
42 Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5	—	1	—	—	
43 Ma	2	2	6	2	6	10	2	6	6	—	1	—	—	
44 Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7	—	1	—	—	
45 Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8	—	1	—	—	
46 Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	—	—	—	

Par contre à partir de $Z = 36$ jusqu'à $Z = 46$ les points représentant $f(Z)$ se placent assez bien sur des branches de courbe du second degré, ce qui correspond à un brusque changement des constantes a, b, c . Les configurations électroniques des éléments considérés sont rappelées dans le tableau classique reproduit.

Remarque sur le niveau $N_{II, III}$. — Pour le niveau $N_{II, III}$, vu l'incertitude sur les données expérimentales, je me suis bornée à tracer la courbe de Moseley ordinaire, sur laquelle, on le voit (fig. 13), se place très bien la valeur obtenue par nous pour le krypton.

Le niveau $N_{II, III}$ est le niveau le plus extérieur du krypton; il est saturé avec ses 6 électrons. C'est l'état fondamental 4 p de l'atome dans l'émission des spectres optiques ordinaires.

Il faut remarquer que, d'après la configuration électronique du Krypton et pour que la règle de sélection pour l soit remplie, l'absorption K doit correspondre au passage $KO_{II, III}$ (15).

D'après Hanawalt (*loc. cit.*) la crête d'absorption K est simple, sans absorption secondaire, ni structure fine; il est donc probable que la valeur mesurée par Hanawalt correspond à $KO_{II, III}$.

Et l'on aurait ici :

$$K_{\text{abs}} - K\beta_2 = KO_{II, III} - KN_{II, III} = N_{II, III} - O_{II, III}.$$

D'après la valeur donnée plus haut cette différence s'exprime en volts par $V = 9 \text{ v. } 6$. C'est l'un des potentiels d'excitation de l'atome, aux erreurs d'expérience près.

Il y aurait moyen, par cette méthode, de faire des recoupements entre les spectres d'émission X des gaz et les spectres optiques ordinaires. Cette étude faciliterait sans doute également l'interprétation de l'absorption secondaire au voisinage des crêtes d'absorption X, dans leurs rapports

avec les potentiels d'excitation optique. Dans le cas particulier du krypton, la mesure précise de $K\beta_2$ sera intéressante. On doit d'ailleurs s'attendre à voir se manifester les ionisations multiples de l'atome : nos spectres semblent bien montrer également l'émission d'atomes pour lesquels $N_{II, III}$ serait plusieurs fois ionisé ; de nouvelles observations permettront sans doute de préciser ce point important.

Nous espérons étendre nos mesures aux raies faibles de diagrammes (raies interdites) ainsi qu'aux raies d'étincelle à attendre dans cette région spectrale, et dont plusieurs ont déjà été observées ($\beta_5, \alpha_{3, 4}$) sans que nous puissions en donner une mesure assez exacte pour qu'elle soit intéressante.

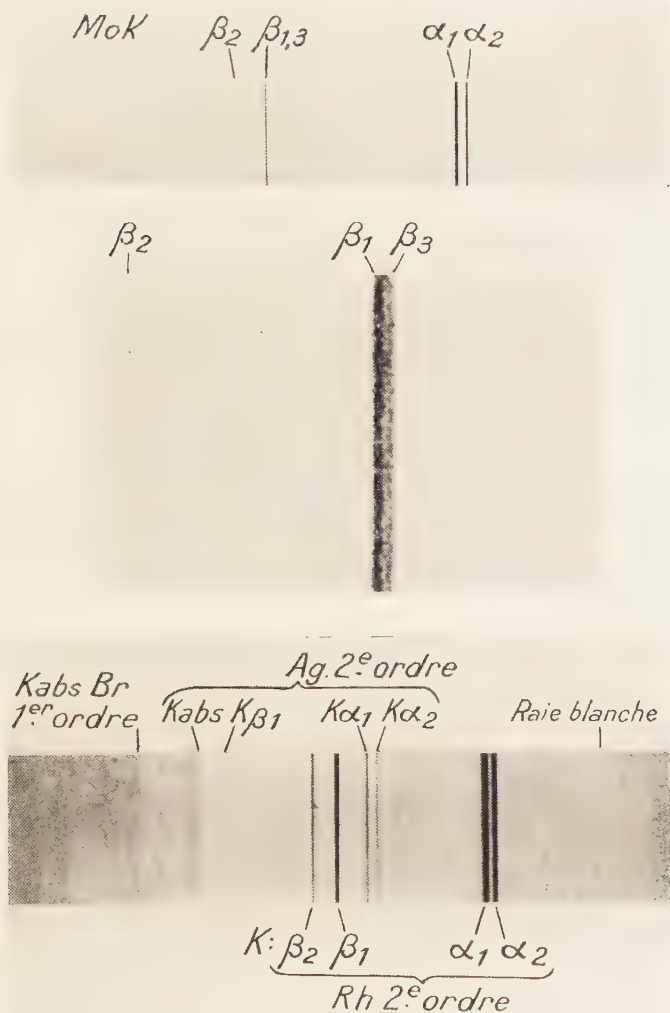
RÉSUMÉ

Ce mémoire contient l'exposé de recherches sur la spectrographie des rayons X, recherches dont le premier objet a été de provoquer et analyser l'émission X des gaz, et qui ont permis d'obtenir pour la première fois des spectres X de gaz, reproductibles et mesurables avec précision.

Dans une première partie, est décrite une méthode nouvelle de spectrographie par transmission d'un faisceau X non canalisé à travers une lame cristalline, courbée suivant un cylindre circulaire, et convenablement orientée. On montre que la réflexion cristalline sélective sur les plans réticulaires internes de la lame entraîne la formation de faisceaux monochromatiques convergents, à partir de faisceaux incidents inhomogènes très larges. Cette remarque conduit à la conception d'un spectrographe à cristal courbé dans lequel des spectres fins se dessinent sur un cylindre tangent intérieurement au cylindre cristallin et de rayon moitié.

Ces spectrographes ont été déjà employés avec succès dans l'étude de rayonnements faibles, car ils associent à une grande luminosité un bon pouvoir séparateur.

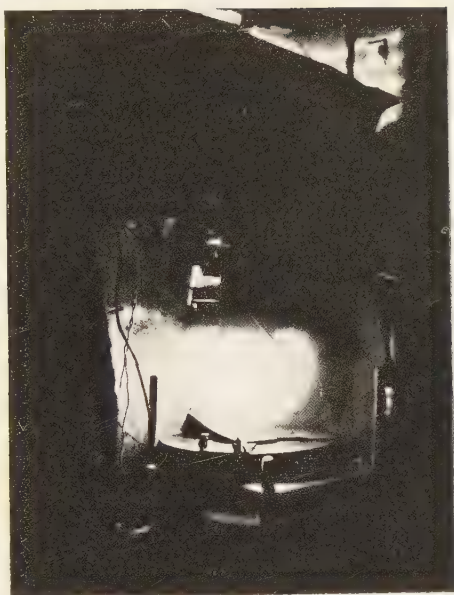
Dans la deuxième partie de ce mémoire sont discutés les résultats de la mesure du spectre K caractéristique du krypton excité par le faisceau électronique sortant d'un tube de Lenard-Coolidge puissant, spécialement construit à cette fin, et photographié par cette méthode; le travail avait été fait en collaboration avec H. Hulubei et un premier compte rendu en avait déjà été publié; quelques clichés relatifs à ce spectre sont reproduits ici à nouveau.



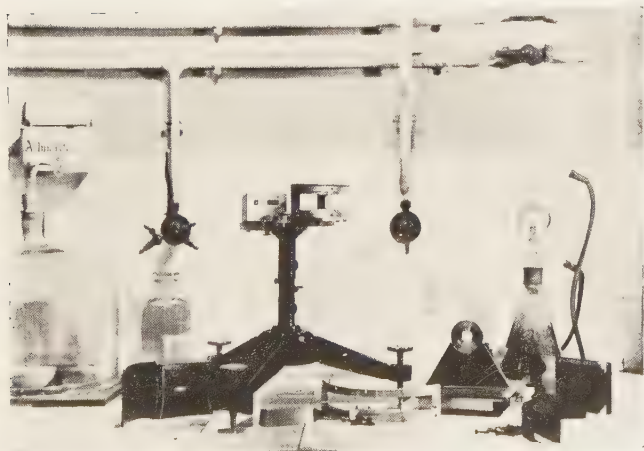
1a) Spectre K du Mo agrandi environ 4 fois. Pose : 2 minutes avec 10 mA, 35 KV.

1b) La région $K\beta$ a été agrandie environ 40 fois pour montrer le dédoublement $\beta_1 \beta_3$.

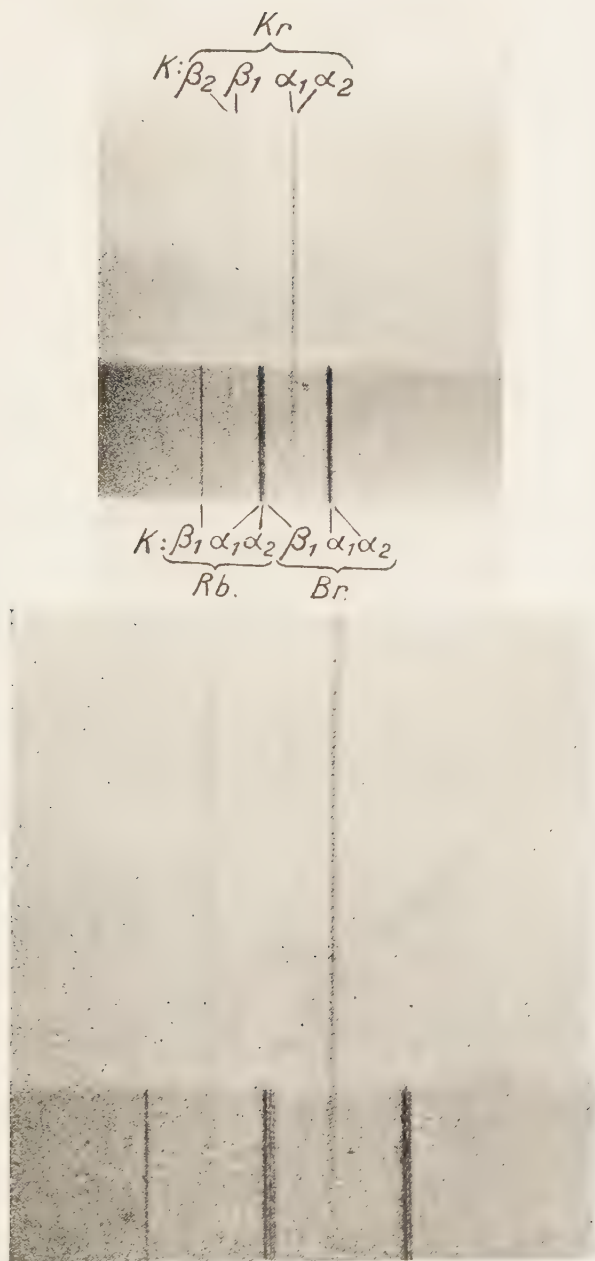
Spectres K du Rhodium et de l'argent. Cristal de gypse, plan (0,01), 2^e ordre. Les raies du rhodium sont superposées pour montrer les crêtes d'absorption et l'absorption propre dans l'anticathode. Cliché agrandi environ 4 fois. Temps de pose : 15 minutes.



Gaine lumineuse au voisinage de la fenêtre du tube de Lenard en fonctionnement.



Photographie du spectrographe.



Spectre K du Krypton photographié sur « Laue film ».

a) Agrandi environ 2 fois; b) Agrandi environ 4 fois.

Référence : Spectres K du Brome (KBr) et du Rubidium (ClRb).



Spectre K du Krypton photographié sur plaque « Opta ».

a) Agrandi environ 2 fois.

b) Agrandi environ 4 fois.

Référence : Spectres du Sélénium (poudre) et du Strontium (Cl_2Sr).

BIBLIOGRAPHIE (1^{re} partie)

1. Nous renvoyons le lecteur aux ouvrages suivants. —
A. LINDH. — *Röntgenspektroskopie, Hdb. d. Exp. Phys.*,
24, 2, 1930 ; M. SIEGBAHN. — *Spektroskopie der Röntgen-
strahlen, 2^{te} Auflage Julius Springer*, 1931.
2. W. SOLLER. — *Phys. Rev.*, 24, 1924, 158.
3. J. DU MOND et H. KIRKPATRICK. — *Rev. of Scient. Instr.*, n. s.
1, 1930, 88.
4. J. DU MOND et H. KIRKPATRICK. — *Phys. Rev.*, 35, 1930, 136.
5. DE BROGLIE et LINDEMANN. — *C. R.*, 158, 1914, 944.
6. GOUY. — *Ann. de Phys.* (9), 5, 1916, 241.
7. L. V. HAMOS. — *Naturwiss*, 20, 706, 1932 ; G. ISING. — *K. Vet.
Akad. Arkiv.* (B), 25, 1932.
8. R. DARBORD. — *Journ. de Phys.*, 3, 218, 1922.
9. H. H. JOHANN. — *Zs. f. Phys.*, 69, 185, 1931.
10. Y. CAUCHOIS. — *Journ. de phys.*, s. 7, 3, 320, 1932 ; s. 7, 4,
61, 1933.
11. T. JOHANNSON. — *Zs. f. Phys.*, 82, 507, 1933.
12. C. MAUGUIN. — *Bull. Soc. Min.*, 51, 285, 1928
13. KIKUCHI. — *Jap. Journ. Phys.*, 5, 83, 1928.
14. DES CLOIZEAUX. — *Bull. Soc. Min.* IX, 175, 1886.
15. ONORATO. — *Centralbl. f. Miner.*, 1927, A 383-384 et voir
P. P. EWALD et C. HERMANN. — *Strukturbericht (Akad. Ver-
lagges.)*, 1931, 388.

BIBLIOGRAPHIE (2^e partie)

1. Y. CAUCHOIS. — *Journ. de Phys.*, VII, 3, 512, 1932
2. Y. CAUCHOIS et H. HULUBEL. — *C. R.*, 196, 1590, 1933.
3. COOLIDGE. — *Journ. Franklin Institute*, 202, n° 6, 693, 1926.
4. W. DUANE. — *Proc. Nat. Ac. Sc.*, 13, 662, 1927.
5. W. DUANE. — *Proc. Nat. Ac. Sc.*, 14, 450, 1928.
6. W. DUANE. — *Proc. Nat. Ac. Sc.*, 15, 805, 1929.
7. A. BJÖRKESON. — *Zs. f. Phys.*, 55, 327, 1929.
8. A. DAUVILLIER. — *C. R.*, 191, 937, 1930.

9. M. SIEGBAHN. — *Spektroskopie der Röntgenstrahlen*, 2^e édition, 184.
 10. HANAWALT. — *Phys. Rev.*, **37**, 715, 1931.
 11. N. BOHR et D. COSTER. — *Zs. f. Phys.*, **12**, 342, 1922.
 12. M. SIEGBAHN, V. DOLEJSEK. — *Zs. f. Phys.*, **10**, 159, 1922.
 13. N. DOLEJSEK et K. PESTRECOV. — *Phys. Zts.*, **23**, 898, 1929.
 14. S. IDEI. — *Sc. reports of the Tôhoku Imp. University*, s. I, vol. XIX, 641, 1930.
 15. M. SIEGBAHN. — *Zs. f. Phys.*, **67**, 567, 1931.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Structure fine des discontinuités d'absorption,
pour les rayons X, en relation avec la liaison
chimique.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 30 juin 1933.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Ch. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

